த. பா. நி. (க.வெ.) வரிசை எண்—728

மூலக்கூறு அமைப்புகளைத் தீர்மானிக்கும் இயற்பியல் முறைகள்

(பட்டப்படிப்பிற்குரியது)

(திருத்தப்பட்ட பாடத்திட்டத்தின்படி வெளியிடப்படுகின்றது)

ஆசிரியர்
பு. க. முருகன், எம். ஏ.,
வேதியியல் பேராசிரியர்,
பொதுச் சுகாதாரப் பொறியியல் துறை,
பொறியியற் கல்லூரி,
சென்னை.

தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

First Edition — October, 1976

T.N.T.B.S (C.P.) No. 728

PHYSICAL METHODS OF DETERMINING STRUCTURES OF MOLECULES

P. K. MURUGAN

Price Rs. 6-20

Published by the Tamilnadu Textbook Society under the Centrally Sponsored Scheme of Production of books and literature in regional languages at the University level, of the Government of India in the Ministry of Education and Social Welfare (Department of Culture), New Delhi.

Printed out of the Paper allotted by the Government of India.

Printed by
KUMARAN PRESS,
298, Mint Street,
Madras-600 001.

பதிப்புரை

மூலக்கூறு அமைப்புகளைத் தீர்மானிக்கும் இயற்பியல் முறைகள் என்ற இந் நூல், தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனத்தின் 728ஆவது வெளியீடாகும். கல்லூரித் தமிழ்க் குழுவின் சார்பில் வெளியான 35 நூல்களையும் சேர்த்து இதுவரை 763 நூல்கள் வெளிவந்துள்ளன. இந் நூல் மைய அரசு, கல்வி, சமூக நல அமைச்சகத்தின் 'மாநில மொழியில் பல்கலைக்கழக நூல்கள் வெளியிடும் திட்டத்'தின்கீழ் வெளியிடப்படுகிறது.

மேலாண்மை இயக்குநர்
தமிழ்நாட்டுப் பாடநூல் நிறுவனம்

பொருளடக்கம்

1. தோற்றுவாய்
(Preface)

1-1. அறிவியல் அடிப்படை (Science basis)

புல்லும் மரனும் ஓரறிவினவே
நந்தும் முரளும் ஈரறிவினவே
சிதலும் எறும்பும் மூவறிவினவே
நண்டுந் தும்பியும் நான்கறிவினவே
மாவும் புள்ளும் ஐயறிவினவே
மக்கள் தாமே ஆறறிவுயிரே
ஒருசார் விலங்கும் உளவென மொழிப

என்பது தொல்காப்பியச் சூத்திரம். எனவே, ஆறும் அறிவாம் பகுத்தறிவின் துணைகொண்டு, மற்ற யாவற்றையும் தன்/மக்கள் நல்வாழ்வுக்குப் பயன்படுத்தும் திறம் மனித இனத்துக்கே உரியது. இதுபற்றியே ஔவையும் 'அரிது அரிது மானிடராய்ப் பிறத்த லரிது' என்றார். இத்தகைய அறிவின் இயலே அறிவியல் (அறிவு + இயல்) எனப்படும்.

சுவைஒளி ஊறுஓசை நாற்றமென் றைந்தின்
வகைதெரிவான் கட்டே உலகு

என்பது வள்ளுவம். ஐம்பொறிகளால், ஐம்புல அறிவு பெறுதல் மக்களுக்கும் மாக்களுக்கும் ஒப்ப இயலுவதாகும். ஆயினும், அவற்றை வகை தெரியும் ஆறும் அறிவு மனிதனுக்கு மட்டுமே உரியது. எனவேதான் இவனுடைய கட்டுப்பாட்டுக்குள் அடங்கியது உலகம்.

இயற்கையிலேயே அமைந்துவிட்ட பகுத்தறிவை மனித இனத்தில் குழந்தையாக இருக்கும்போதே காணலாம். வயது அதிகரிக்கும்போது, குழந்தை உருவத்தில் வளரும்போது சூழ் நிலைக்கேற்ப அறிவும் வளர்கிறது. ஆகவே, அறிவியலின் தோற்றம் யாது? அடிப்படை யாது? என்ற வினாக்களுக்கெல்லாம் விடை, அறிவு வளரத் தொடங்கும்போதே அறிவியலும் வளர் கிறது என்பதேயாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஒரு குழந்தை தன்னை

அறியாமல் தீயில் விரலை வைத்துவிட்டது என்று வைத்துக் கொள்வோம். சுடுகின்ற உணர்வால், அடுத்த முறை அது தீயைத் தொடாது. ஆயினும், அதனைத் தொடாமலே எங்ஙனம் பயன்படுத்தலாம் என்பதற்கு வகையறியத் தொடங்கும். இதனையே அறிவியல் என நாம் கொள்ளலாம். வளர்ந்துவிட்ட அறிவியல் முறைகளில் சோதனை (Experiment), நோக்குதல் (காணுதல்) (Observation), தீர்மானம் (Inference) என்ற மூன்றுக்கும் இதனையே எடுத்துக்காட்டாகக் கொள்ளலாம்.

குழந்தை தீயைத் தொடல்—சோதனை; தீச்சுடல்—காணுதல்; தீயென்றால் சுடும்—தீர்மானம்.

1-2. பகுப்பும் தொகுப்பும் (Analysis and Synthesis)

அறிவியலின் அடுத்த படி பகுப்பு முறையாகும் (Analysis)

ஒரு குழந்தையினிடத்தில், ஒரு பொம்மையைக் கொடுத்தால் அஃது அதனை ஆவலாகப் பெற்றுக் கொள்ளும். சிறிது நேரம் உற்றுக் கவனிக்கும். பின்னர் விளையாடும். அடுத்து அதனைப் பகுதி பகுதியாகப் பிரிக்கும். பிரித்த பின்னர்த் தொகுக்க ஆரம்பிக்கும். தொகுக்கும் முயற்சியிலும் வெற்றி பெற்றுவிட்டால் அதன் மகிழ்ச்சிக்கு எல்லையே இராது. இதுவே அறிவியலின் தத்துவம்; வாழ்க்கைத் தத்துவமுமாகும்.

வாழ்க்கையில் மனிதன் ஒரு செயலைச் செய்யும்போது ஆய்ந்து செய்கிறான். வெற்றி பெற்றால் மகிழ்கிறான். தோல்வி கண்டால் துவள்கிறான். தோல்விகளையும் வெற்றிப் படிகளாகக் கருதி, முயன்று முன்னேறுபவனையே அறிவிற் சிறந்தவன் என்கிறோம். ஆகவே, மனித இனத்திலுள்ள அனைவரும் அறிவியலாளர்களே. அதனைச் சரிவரப் பயன்படுத்தாதவர்கள் அறிவு இயலார்கள்/இலார்கள்.

மேலே கண்ட மேற்கோள், ஓர் அறிவியலாளருக்கு, குறிப்பாக வேதியியலாளருக்குப் பொருந்துகிறதா எனப் பார்ப்போம். ஒரு வேதியியலாளரிடம் ஒரு பொருளைக் கொடுத்தால், அவர் அதனை முதலில் வாயு, நீர்ம, திண்ம நிலைகளில் ஏதேனும் ஒன்றாகக் கொள்வார். திண்மமாயின் அஃது எவ்வகைப் படிக உருவமுடையது என ஆய்வார்.

அதன்பின் அது தனிமமா, சேர்மமா என அறிவார். சேர்மமாயின் அதில் அடங்கியுள்ள தனிமங்களைக் கண்டறிவார். ஒவ்வொரு தனிமமும் எவ்வளவு சதவிகிதமுள்ளது என ஆய்வார்,

அதனின்றும் முற்றுரு வாய்பாட்டைப் பெறுவார். பின் மூலக்கூறு எடை கண்டு, அதன் வழி மூலக்கூறு வாய்பாட்டை அறிவார். பின்னர் அச் சேர்மத்தின் அமைப்பு வாய்பாட்டை அறிவார். அமைப்பு வாய்பாட்டை அறிவதற்கு இயற்பியல், வேதியியல் பண்புகள் உதவுகின்றன. அல்லது பண்புகள் தெரிந்தால் அவற்றின் அடிப்படையில் அமைப்பைத் தீர்மானிக்கலாம். இங்ஙனம் ஒரு சேர்மத்துக்கு அமைப்பை நிறுவிவிட்டால் அதனோடு தொடர்புடைய பல சேர்மங்களையும்பற்றி அறிவது எளிதாகிறது. இதனையே பகுப்பாய்வு (Analysis) என்கிறோம். இங்ஙனம் நிறுவிய அமைப்பு சரியென உறுதிப்படுத்துவதற்கு, அச் சேர்மத்தைத் தனிமங்களினின்றும் தொகுத்துப் பெறல் வேண்டும். இதனைத் தொகுப்பாய்வு (Synthesis) என்கிறோம். பகுப்பாய்வும் தொகுப்பாய்வும் சோதனையின் இரு கண்கள். சோதனையே அறிவியலின் துணை (Experiment is the handmaid of science) என்பர். அஃதாவது அறிவியல் வளர்ச்சிக்குச் சோதனைகள் மிக இன்றியமையாதவை.

1-3. அறிவியலாளர்கள் மனத்தில் கொள்ளவேண்டியவை (The important points which a scientist has to bear in mind)

இத்தகைய ஆய்வாளர்கள் மனத்தில் கொள்ளவேண்டிய ஒரு கருத்தினை ஷில்லர் (Schiller) என்பார் அழகாகக் கூறுகிறார்:

> Man's work must ever end in failure
> unless it bears the stamp of mind.
> The head must plan with care and thought
> before the hand can execute. — *Schiller*.

மனிதனின் மனத்தில் எண்ணங்கள் ஆழ்ந்து, முத்திரையுடன் பதிந்திராவிட்டால் அவன் செய்யும் பணிகள் யாவும் தோல்வியே காணும். எனவே, கையால் செயல்படுவதற்குமுன், மூளையால் சிந்தித்துக் கவனமாகத் திட்டமிடல்வேண்டும். இஃது அறிவியல் ஆய்வாளர்களுக்கு மட்டுமன்றிப் பொதுவாக யாவர்க்கும் பொருந்தும். இதனையே வேறுவிதமாகச் சொன்னால் எந்தப் பணியையும் தீவிரமாகச் சிந்தித்துச் செயல்படும் யாவரும் அறிவியலாளர்களே. இதனையே அறிவியல் முறை (Scientific method) என்று கூறுகிறோம். ஒரு காலத்தில் கலைகள் (Arts) என்று சொல்லப்பட்டவையெல்லாம் இன்று அறிவியல் (Science) எனப்படுகின்றன. அதன் அடிப்படை, அவை யாவும் அறிவியல் முறையிலேயே இன்று சிந்திக்கப்படுவதேயாகும்.

சுருங்கச் சொல்லி விளங்க வைத்தல் என்பதற்கிலக்கண மாகிய,

அணுவைத் துளைத்தேழ் கடலைப் புகட்டிக்
குறுகத் தறித்த குறளில்

வள்ளுவப் பெருமானுர் மேற்கூறிய, ஷில்லரின் கருத்தை 'எண்ணித் துணிக கருமம்' என மிக அழகாகக் குறிப்பிடுகின்றுர்.

மூலக்கூறு அமைப்புகளைத் தீர்மானிக்கும் இயற்பியல் முறைகளில், இக் கருத்துகள் மனத்தில் கொள்ளப்படவேண்டியவை எனும் காரணத்தாலேயே இத் தோற்றுவாய் தரப்பட்டுள்ளது.

2. அறிமுகம்
(Introduction)

2-1. மூலக்கூறு அமைப்பின் இன்றியமையாமையும் அமைப்புக் கொள்கையும் (Importance of Molecular structure and Structural theory)

வேதியியலில் (குறிப்பாகக் கரிம வேதியியலில்) மூலக்கூறு களின் அமைப்பை அறிவது மிக இன்றியமையாதது. அதாவது, மூலக்கூறில் அணுக்கள் எங்ஙனம் அமைந்துள்ளன என்பதை அறிவதாகும். வேதியியலின் அடிப்படையே அமைப்புக் கொள்கைதான் (Structural theory). இக் கொள்கையின் அடிப் படையில்தான், பல்லாயிரக்கணக்கான சேர்மங்களைப்பற்றிய, கோடிக்கணக்கான உண்மைகள் ஒருங்கு திரட்டப்பட்டு, ஒழுங்குற அமைக்கப்பட்டுள்ளன. எனவே, இவ் வடிப்படையில் பல்வேறு உண்மைகளை விளக்குவதும், தெளிவாக அறிந்து கொள்வதும் எளிதாகும். அமைப்புக் கொள்கை, இயற்கையில் அணுக்கள் எங்ஙனம் அமைந்து மூலக்கூறுகளைக் கொடுக்கின்றன எனும் உண்மைகளின் கோர்வையாகும். அணுக்கள் ஒன்றுடனொன்று எங்ஙனம் இணைந்துள்ளன, அவற்றை இணைத் துள்ள எலக்ட்ரான்களுடன் அவை எங்ஙனம் இணைந்துள்ளன என்பவற்றை விளக்குவதும் இக் கொள்கையின் நோக்கமாகும். மேலும், மூலக்கூறுகளின் உருவங்கள், அளவுகள் அல்லது பருமன்கள், அவற்றில் எலக்ட்ரான்கள் பரவியுள்ள விதம் ஆகியவற்றையும் இக் கொள்கை விளக்குகிறது.

ஒரு மூலக்கூறு, ஒரு படம் (Picture) அல்லது மாதிரியால் (Model) குறிக்கப்படுகிறது. அணு உட்கருக்கள், எழுத்துகள் அல்லது மர உருண்டைகளாலும், அவற்றை இணைக்கும் எலக்ட் ரான்கள் கோடுகள் அல்லது புள்ளிகள் அல்லது மரக்குச்சி களாலும்/இரும்புத் தண்டுகளாலும், ஆப்புகளாலும் குறிக்கப் படுகின்றன. அவை எவற்றைக் குறிப்பிடுகின்றன என்பதை அறிந்து கொண்டால்தான் இத்தகைய படங்களும் மாதிரிகளும் நமக்குப் பயன்படும். அமைப்புக் கொள்கையின் அடிப்படையில் விளக்கப்பட்டால், அவை குறிக்கும் மூலக்கூறுகளைப்பற்றிய மிகப் பெருமளவு உண்மைகளை நாம் அறியமுடியும். எடுத்துக் காட்டாக, மூலக்கூறுகளை எங்ஙனம் பெறலாம், அவற்றின்

உருகுநிலை, கொதிநிலை, ஒப்படர்த்தி (Specific gravity) எந்தெந்தக் கரைப்பான்களில் அவை கரையும், ஒரு சேர்மம் நிறமுடையதா, நிறமற்றதா என்பவை போன்ற பௌதிகப் பண்புகளைப்பற்றியும், எந்தெந்தச் சேர்மங்களுடன் வினைபுரியும், வினைகளின் விளைவாகக் கிடைக்கும் பொருள்கள், வினை (நிகழ்) வேகம் ஆகியவை போன்ற வேதிப் பண்புகளைப்பற்றியும் நாம் அறிவது எளிதாகும். நாம் முன் கண்டறியாத ஒரு சேர்மத்தின் அமைப்பு வாய்பாட்டையும், அவ் வாய்பாடு விளக்கும் உண்மைகளையும் நாம் அறிந்தால் அனைத்துப் பண்புகளையும் தானாகவே அறியலாம்.

2-2. வேதிப் பிணைப்பு (Chemical bond)

மூலக்கூறுகளின் அமைப்பைப் பற்றிய எந்த ஒரு விளக்கமும் வேதிப் பிணைப்புகளை அறிவதில் தொடங்கவேண்டும். இவ் வேதிப் பிணைப்புகள் ஒரு மூலக்கூறில் அணுக்கள் எத்தகு விசைகளால் (Forces) பிணைக்கப்பட்டுள்ளன என்பதனைக் குறிப்பவையேயாகும். 1926ஆம் ஆண்டுக்கு முன் வேதிப் பிணைப்புகளை இரு முக்கிய வகைகளாகப் பிரித்தார்கள். அவை யாவன :

(1) மின்வலுப் பிணைப்பு;

(2) சகவலுப்/பங்கீட்டுப் பிணைப்பு — இதன் தனிவகை ஈதல் பிணைப்பு (Co-ordinate covalent bond).

இவற்றைப்பற்றித் தெளிவாக ஏற்கெனவே நாம் அறிவோம்.

1926ஆம் ஆண்டில் ஜூரிச் பல்கலைக் கழகத்தைச் சேர்ந்த எர்வின் ஷ்ராடிஞ்சர் (Schrodinger) என்பவர் மிகப் பயனுடைய க்வான்டம் இயக்கவியல் (Quantum mechanics) கொள்கையைக் கொடுத்தார். சக்தியின் அடிப்படையில் எலக்ட்ரான்கள் நகர்வதை விளக்கக் கணித வாய்பாடுகளைக் (Mathematical expressions) கொடுத்தார். அவற்றிற்கு அலைச் சமன்பாடுகள் (Wave equations) என்று பெயர். அலைச் சமன்பாடுகள் எனப் பெயர் வரக் காரணம், எலக்ட்ரான்கள் துகள்களின் பண்புகளை மட்டுமன்றி, அலைகளின் பண்புகளையும் கொண்டவை எனும் அடிப்படையில் பெறப்பட்டதே.

இச் சமன்பாடுகள் மிகச் சிக்கலானவை. அவற்றிற்கான சரியான தீர்வைக் காண்பது எளிதன்று. எனவே, தோராயமான தீர்வுகளைக் காணும் முறைகள் வகுக்கப்பட்டுள்ளன. இத் தோராயத் தீர்வுகளுக்கு அலைப் பண்புகள்/அலைக்காரணிகள் (Wave functions) என்று பெயர். இத் தீர்வுகள் தோராயமானவை

எனினும், க்வான்டம் இயக்கவியல் கொள்கை, இக் காலத்தில் ஏற்றுக்கொள்ளப்பட்ட உண்மைகளுடன் மிகவும் ஒத்துள்ளது. எனவே, இஃது அணுக்கள், மூலக்கூறுகள் ஆகியவற்றின் அமைப்பை அறிந்துகொள்வதில் பயனுடைய முறை என ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்டுள்ளது. இக் கொள்கையின் பயனை விளக்க சி. ஏ. கூல்சன் (C. A. Coulson, London, *1951*) என்பாரின் கூற்றினை அறிதல் நலம்.

அணுக்கள், மூலக்கூறுகள் ஆகியவற்றில் ஆழ்மட்டத்தில் என்ன நிகழ்ந்து கொண்டிருக்கிறது என்பதனை அலை இயக்கவியல் நமக்குப் படம் பிடித்துக் காட்டுகிறது.

ஆய்வு செய்யும் வேதியியலாளரின் கருத்துகளையும், ஆய்வுக் கூடங்களிலேயே வாழ்நாள் முழுவதையும் கழித்து, அவர்கள் கண்டுபிடித்த உண்மைகளிலேயே, ஆக்கக் கருத்துகளிலேயே, தங்கள் சிந்தனையைச் செலுத்தியவர்களின் கற்பனையாலும் கண்ட கருத்துகளையும் உள்ளடக்கியது இக் கொள்கை.

2-3. அமைப்பை அறிவதில் மறுமலர்ச்சி (Renaissance in determining structures)

தொடக்க நிலையில், ஒரு தெரியாத கரிமச் சேர்மத்தைப்பற்றி' அஃது என்ன எனும் வினவுக்கு விடை காணுவதில் கையாளும் ஒழுங்கான முறைகளைப் பார்த்தோம். இதில் இன்றியமையாத படியான அமைப்பை அறிவதில் [அறியாத ஒரு சேர்மத்தைப் பிரித்தெடுத்துத் தூய்மைப்படுத்துவது முதல், தூய்மையான மாதிரியுடன் (Authentic sample) ஒப்பு நோக்குவது வரை] இரண்டாம் உலகப் போர்க் காலம் தொட்டு, கருவிகளின் உதவி, வேதியியல் முறைகளில் ஒரு வியத்தகு மறுமலர்ச்சியை ஏற்படுத்தி யுள்ளது. இக் கருவிகள், சோதனைகளை விரைவில் முடிக்க உதவுவது மட்டுமன்றி, முன்னால் இயலாதவற்றையும் செய்வதில் துணைபுரிகின்றன. பண்புகளில் மிக ஒத்த சேர்மங்களின் சிக்கலான கலவைகளைப் பகுத்தறிவதிலும் இக் கருவிகள் உதவு கின்றன. முன்பெல்லாம் கற்பனை செய்துகூடப் பார்க்கமுடியாத அளவுக்கு இப்போது தெளிவான அமைப்பு விளக்கங்களை இவை தருகின்றன. மிகக் குறுகிய ஆயுட்காலமுடைய/வாழ்நாளுடைய இடைநிலைப் பொருள்களைக் கண்டு அறிவதிலும் (Detection and study), அவற்றின் செறிவை அறிவதிலும் இவை பயன்படு கின்றன. முன்பெல்லாம் இத்தகு இடைநிலைப் பொருள்கள் உண்டாகின்றனவா என்பதே கற்பனைக்குரியதொன்றாகத்தான் இருந்தது.

2-4. இயற்பியல் பண்புகளுக்கும், அமைப்புக்கும் உள்ள தொடர்புகளை ஒழுங்குபடுத்தும் முயற்சி — வரலாறு (History of the attempts of correlating physical properties and chemical constitution)

மூலக்கூறு அமைப்புகளைத் தீர்மானிக்கும் இயற்பியல் முறைகளைப்பற்றித் தெளிவாக அறிந்து கொள்வதற்குமுன், இயற்பியல் பண்புகளுக்கும் அமைப்புக்கும் உள்ள தொடர்புகளை ஒழுங்கு படுத்தும் முயற்சியின் வரலாற்றைச் சுருக்கமாக அறிந்து கொள்வது நலம் பயக்கும்.

இத்தகைய முயற்சி கி. பி. 1805ஆம் ஆண்டு முதலே தொடங்கியது. அவ்வாண்டு கே லூசாக் (Gay Lussac) என்பவரால் கொடுக்கப்பட்ட வாயு பருமன் விதி, வாயுக்களின் பருமனுக்கும் பண்புக்கும் உள்ள தொடர்பினை விளக்குகிறது. 1815-ல் மிட்ஸ்செர்லிஷ் (Mitscherlisch) ஒத்த படிக உருவுடைமை (Isomorphism) விதியைக் கொடுத்தார். இதன்படி, ஒத்த படிக உருவுடைய சேர்மங்கள் ஒத்த பண்புகளைக் கொண்டிருக்கும்.

1831-ல் நியூமென் (Neuman) என்பவர் மூலக்கூறு வெப்பத்தையும் வேதியியல் அமைப்பையும் தொடர்புபடுத்தினர். எனினும், முறையான முயற்சி 1855-ல் கோப் (Kopp) என்பவரால் தொடங்கப்பட்டது. அவர் மூலக்கூறு பருமனுக்கும் வேதியியல் அமைப்புக்கும் உள்ள தொடர்பினை ஆய்ந்தார்.

1863-ல் க்ளேட்ஸ்டோனும் (Gladstone), டேலும் (Dale) நீர்மங்களின் ஒளி விலகல் எண்ணுக்கும் (Refractive Index) அமைப்புக்கும் உள்ள தொடர்பை ஆய்ந்தனர்.

1880-ல் ப்ரூல் (Bruhl) இத் துறையில் விரிவான ஆய்வுகள் நிகழ்த்திப் பல அமைப்புகளைத் தீர்மானித்தார்.

1815-ல் பயட் (Biot) என்பவர் கரிமச் சேர்மங்களில் ஒளி சுழற்சியைக் கண்டார். எனினும், 1874-ல் தான் இதற்கான விளக்கம் வேன்ட் ஹாஃப் (Van't Hoff), லீபெல் (Le Bel) ஆகியோரால் கொடுக்கப்பட்டது.

1876-ல் மார்க்கோனி காஃப் (Markownikoff), ஒரு நேர்ச் சங்கிலி அமைப்பு கிளைச் சங்கிலி அமைப்பாக மாற்றப்படும் பொழுது, உருகுநிலை உயர்வதைக் கண்டார்.

1887-ல் பேயர் (Bayer) என்பவர், சீர்மை அமைப்புச் சேர்மங்கள் சீர்மை அமைப்பற்ற சேர்மங்களைக் காட்டிலும் அதிக உருகு நிலையுடையவை எனக் கண்டறிந்தார்.

1860-ல் மெண்டலீஃப் (Mendeleef), நீர்மத்தின் புறப் பரப்பு இழுவிசைக்கும் அமைப்புக்கும் உள்ள தொடர்பைக் கண்டறிந்தார்.

1884-ல் ஷிஃப் (Schiff), நீர்மங்களின் புறப் பரப்பு இழுவிசைக்கும் அமைப்புக்கும் உள்ள ஒரு வியத்தகு தொடர்பினைக் கண்டறிந்தார்.

1893-ல் ராம்சே (Ramsay), ஷீல்ட்ஸ் (Schields) ஆகியோர் மூலக்கூறு புறப் பரப்புச் சக்திக்கும் நீர்ம மூலக்கூறு இணக்கத்துக்கும் உள்ள தொடர்பைக் கண்டனர்.

1923-ல் மேக்ளியாட் (Mac Leod) சாதாரண நீர்மங்களின் புறப் பரப்பு இழுவிசைக்கும் அவற்றின் அடர்த்திக்கும் உள்ள தொடர்பைக் கண்டறிந்தார்.

1924-ல் சக்டன் (Sugden), பேரக்கார் (Parachor) என்னும் பண்பை வரையறுத்தார். இப் பண்பு பல நீர்மங்களின் அமைப்புகளைக் கண்டறிவதில் மிக்க உறுதுணையானது.

1861-ல் கிரஹாம் (Graham) நீர்மங்களின் பாகுத் தன்மையைப்பற்றிய ஆய்வுகளைத் தொடங்கினர்.

1878-ல் ப்ரிப்ரேம் (Pribram), ஹேண்ட் (Handt) ஆகியோர் இப் பண்புக்கும் அமைப்புக்கும் உள்ள ஒரு தோராயமான தொடர்பினை அறிந்தனர்.

1894-ல் தோர்ப் (Thorpe), ரோட்ஜர் (Rodger) ஆகியோரும் 1909-ல் டன்ஸ்டனும் (Dunsten) நீர்மங்களின் பாகுத்தன்மையானது ஒரு கூட்டுத்தொகைப் பண்பு என ஐயமற நிறுவினர்.

1881-ல் வான் ரீஸ் (Von Reiss) கரிமச் சேர்மங்களின் உரிமை வெப்பம்/கனல் ஏற்புத் திறன் (Specific heat)—ஓர் அமைப்புசார் பண்பெனக் காட்டினர். 1882-ல் பெர்க்கின் (Perkin) பல கரிமச் சேர்மங்களின் அமைப்புக்கும் அவற்றின் காந்தச் சுழற்சிக்கும் உள்ள தொடர்பை விளக்கினர். 1845-ல் ஃபேரடே (Faraday) அனைத்துச் சேர்மங்களும் காந்தப் பண்புடையவை எனக் கண்டார். பின்னர் இப் பண்பு, ஃபெர்ரோ காந்தப் பண்பு (Ferromagnetism), பேரா காந்தப் பண்பு (Paramagnetism), டயா காந்தப் பண்பு (Diamagnetism) என மூவகைப்படுத்தப்பட்டது. அண்மைக் காலமாக, மூலக்கூறு காந்த

ஏற்புத் திறன் (Molecular magnetic susceptibility) அளவுகள், மூலக்கூறுகள் எளிய மற்றும் சிக்கலான அயனிகளின் எலக்ட்ரான் அமைப்பைக் கண்டறிவதில் பயன்படுத்தப்படுகின்றன.

1868-ல் லிபர்மேன் (Libermann), 1876-ல் விட் (Witt), 1886-ல் ஆர்ம்ஸ்ட்ராங் (Armstrong) ஆகியோரும், ஏனைய பலரும் நிறத்துக்கும் அமைப்புக்கும் உள்ள தொடர்பினை ஆய்ந்தனர். இக்காலக் கொள்கையின்படி. அனைத்துச் சேர்மங்களும் ஒளி உட்கவர் தன்மையுடையவை. கட்புலனாகும் பகுதியில் (Visible region) ஒளி உட்கவரப்பட்டால், பொருள் நிறமுடையதாகக் காணப்படுகிறது. புலனாகா, புற ஊதா (Ultra violet) போன்ற பகுதிகளில் ஒளி உட்கவரப்பட்டால், பொருள் நிறமற்றதாகக் காணப்படுகிறது. விட் (Witt) என்பவர், நிறமுண்டாவதற்குச் சில தொகுதிகளே காரணமெனக் காட்டினார்.

ஒத்த அமைப்புடைய சேர்மங்கள், ஒத்த உட்கவர் நிறநிரல் (Absorption spectra) உடையவை எனும் ஹார்ட்லியின் (Hartley) கொள்கை 1879-ல் கொடுக்கப்பட்டது. இது பல சேர்மங்களின் மூலக்கூறு அமைப்புகளைத் தீர்மானிப்பதில் உதவியது.

1859-ல் புன்சன் (Bunsen), கிர்ச்சாஃப் (Kirchoff) ஆகியோரால் கண்டறியப்பட்ட வரி நிறநிரல் (Line spectrum) தனிமங்களைக் கண்டறிவதில் (Detection and study) பயன்பட்டது.

புலனாகும் பகுதி, புலனாகா புற ஊதாப் பகுதி, புறச் சிவப்புப் பகுதி ஆகியவற்றின் உட்கவர் நிறநிரல்கள், அமைப்பைத் தீர்மானிப்பதில் பெரும் பயனுடையவை.

1928-ல் சர் சி.வி. ராமன் அவர்களால் கண்டுபிடிக்கப்பட்ட இராமன் விளைவு, அமைப்புகளைத் தீர்மானிப்பதில் மிக விரிவாகப் பயன்படுத்தப்படுகிறது.

1910-ல் லூயி, சக வலுப் பிணைப்புண்டாகும்போது, பிணைப்பில் சம்பந்தப்பட்ட அணுக்களுக்கிடையில் எலக்ட்ரான்கள், சமமாகப் பங்கிடப்படுவதில்லை என நினைத்தார். 1912-ல் டிபை என்பவர், இங்ஙனம் உண்டாகும் மூலக்கூறுகள், நிலைத்த இரு மின்முனையுடையவை எனக் கூறினார். இரு மின்முனைத் திருப்புத் திறன்களின் (Dipole moment) அளவுகள், பல சேர்மங்கள், தொகுதிகள் ஆகியவற்றின் அமைப்பை அறிவதில் பயன்படுகின்றன.

1895-ல் ரான்ட்ஜன் (Rontgen) X-கதிர்களைக் கண்டுபிடித்தார்.

1912-ல் லவே (Laue) X-கதிர்களால் படிகங்களைப் பகுத்தறியும் முறையைக் கண்டார். இம்முறை W. H. பிரேக் (W. H. Bragg), W. L. பிரேக் (W.L. Bragg) ஆகியோரால் சீர்படுத்தப்பட்டது. X-கதிர் சோதனைப் படிகங்களின் அமைப்பைப்பற்றிய மிகப் பயனுடைய விவரங்களை நமக்குக் கொடுத்திருக்கிறது. மூலக்கூறுகளில் அணுக்களின் அமைப்பு, அணுக்களின் இடைத்தூரம் போன்ற விவரங்களை இது தருகிறது. இதற்கு X-கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல் (X-ray diffraction) என்று பெயர்.

1930-ல் வீர்ல் (Wierl) என்பவர் X-கதிர்களுக்குப் பதிலாக விரைவான எலக்ட்ரான்களைப் (Fast moving electrons or cathode rays) பயன்படுத்தினர். இதற்கு எலெக்ட்ரான் கதிர்விளிம்பு வளைவடைதல் (Electron diffraction or cathode rays diffraction) என்று பெயர். மூலக்கூறுகளின் பருமன், உருவம் ஆகியவற்றை அறிவதில் கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல் முறையினும் இது மிகத் துல்லியமானது. கரைதிறனும், அமைப்புடன் ஓரளவு தொடர்புடையது.

2-5. இயற்பியல் பண்புகளை வகைப்படுத்துதல் (Classification of physical properties)

2-5·1. அறிமுகம் (Introduction)

மூலக் கூறு அமைப்புகளை அறிவதில் உள்ள பல்வேறு படிகள் : (1) பருமனை அறிதல், (2) உருவத்தை அறிதல், (3) அதில் அடங்கியுள்ள அணுக்களின் வடிவமைப்புகளை அறிதல் ஆகியவையாகும். இதற்காகப் பிணைப்புகளின் நீளம், அல்லது அணு இடைத்தூரம், பிணைப்புக் கோணங்கள் ஆகியவற்றை அறிதல் வேண்டும். அணு,போன்றவற்றின் இயக்கங்கள், அணுக் கருக்களைச் சுற்றி எலக்ட்ரான் பரவியுள்ள விதம் ஆகியவற்றையும் அறிதல் வேண்டும். இவற்றை அறிவதற்கான அறிமுறை முயற்சி எளிய ஈரணு மூலக்கூறுகளுக்குக்கூடச் சிக்கலைத் தீர்க்காது. மாறாக வேதியியற் பகுப்பு, மூலக்கூறு எடை கண்டறிதல் ஆகியவை மூலக்கூறின் இயைபைக் காட்டும். அதன் வேதியியல் பண்புகளை அறிந்தால், அணுக்கோவை அல்லது அணுக்கள் அமைந்துள்ள முறையைக் கொடுக்கும். இவை மூலக்கூறின் முழு அமைப்பை நமக்குத் தரமாட்டா. மூலக்கூறின் வடிவமைப்பைப்பற்றிய விவரங்களைப் பெற இயற்பியல் பண்புகளையே நாம் நாடவேண்டும். அத்தகைய பண்புகளில் சில : ஒளி விலகல், கதிர் உட்கொள்ளல் அல்லது வெளிவிடல் (மூலக்கூறு நிறநிரல்), மின் முனைவாக்கம் போன்றவை; இவை

கட்டுமன்றி, அடர்த்தி, பாகுநிலைக் குணகம், மேற்பரப்பு இழுவிசை போன்றவையும் ஆங்காங்கே பயன்படுகின்றன. எனவே, இப் பண்புகளைத் தனித்தனியே அறிவதற்கு முன், பண்பு களைப் பொதுவாக வகைப்படுத்துவது எங்ஙனம் என்பதைக் காண்போம்.

2-5.2. பண்புகளின் வகைகள் (Classes of Properties)

மூலக்கூறுகளின் இயைபுகள், அமைப்புகள் ஆகியவற்றை அறிவதில் பயன்படும் இயற்பியல் பண்புகளை நான்கு வகை களாகப் பிரிக்கலாம்:

2-5.2.1. கூட்டுத் தொகைசார் பண்புகள் (Additive properties)

எந்த ஓர் இயற்பியல் அல்லது வேதியியல் நிலையில் இருந் தாலும், தனித்த அணுவின் மாறுத பண்புக்குக் கூட்டுத் தொகைசார் பண்பு என்று பெயர். எடுத்துக்காட்டாக, ஓர் அணுவின் பொருள் திணிவு அல்லது எடை மாறுதது. எனவே, ஒரு பொருளின் மூலக்கூறு எடையைக் கண்டறிய, அம் மூலக்கூறில் அடங்கியுள்ள பல்வேறு அணுக்களின் அணு எடையைக் கூட்டினுல் போதுமானது. இதுபோலவே மூலக்கூறு வெப்பம், கதிரியக்கம் ஆகியவையுமாகும்.

2-5.2.2. தூய அமைப்புசார் பண்புகள் (Purely constitutive properties)

இவை முழுவதும் அணுக்கள் அமைந்த முறையைப் பொறுத்தவையேயன்றி, எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தவை அல்ல. எடுத்துக்காட்டாக, ஒளியியற் சுழற்சிப் பண்பு, மூலக் கூறின் சமச் சீரற்ற தன்மையை மட்டும் பொறுத்தது. சமச் சீரற்ற கரி அணுவைக் கொண்ட அனைத்துச் சேர்மங்களும் இப் பண்பைக் கொண்டுள்ளன.

2-5.2.3. அமைப்பையும் கூட்டுத்தொகையையும் சார் பண்புகள் (Constitutive and additive properties)

இவை கூட்டுத் தொகைசார் பண்புகள்தாம் எனினும், அணுக்கள் அமைந்த முறையின் அடிப்படையில் பண்புகள் சிறிது மாற்றம் பெறுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, ஹைட்ராக்சில் தொகுதியில் (OH) ஆக்சிஜனின் அணு கன அளவு 7·8 ஆனுல் கீட்டோன் தொகுதியில் $>C=O$ அதன் அணு கன அளவு 12·2. பேரக்கார், மோலார், ஒளிமுறிவு எண், மோலார் பாகுநிலை எண் ஆகியவை மேலும் சில மேற்கோள்களாகும்.

2-5.2.4. எண்ணிக்கைசார் பண்புகள் (Colligative properties).

இவை மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையை மட்டும் பொறுத்தவை. அவற்றின் தன்மையையோ அளவையோ பொறுத்தவை அல்ல. எடுத்துக்காட்டாகத் திட்ட வெப்ப அழுத்த நிலைகளில் எந்த வாயுவாயினும் ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடை ஏற்றுக் கொள்ளும் கன அளவு 22·4 லிட்டர்கள் ஆகும், எனவே, வாயு கன அளவு ஓர் எண்ணிக்கைசார் பண்பாகும். ஏனெனில், எந்த வாயுவுக்கும் ஒரு கிராம் மூலக்கூறு வாயுவிலுள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை சமமாகும் (அவொகேட்ரோ எண்: $6 \cdot 023 \times 10^{23}$).

சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம், உறைநிலைத் தாழ்வு, கொதிநிலை உயர்வு, ஆவி அழுத்தத் தாழ்வு ஆகியவை மேலும் சில மேற்கோள்களாகும்,

எண்ணிக்கைசார் பண்புகளும் அவற்றின் பயன்களும் (Colligative properties and their applications)

சில கரைசல்களின் பண்புகள் அவற்றில் கரைந்துள்ள கரைபொருளின் மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்தவையாகும். இவற்றிற்கு எண்ணிக்கைசார் பண்புகள் என்று பெயர். எடுத்துக்காட்டாகச் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம், ஆவி அழுத்தக் குறைவு, கொதிநிலை உயர்வு, உறைநிலைத் தாழ்வு போன்றவற்றைக் கொள்ளவும்.

சோதனைகளின் மூலம், ஒரு குறிப்பிட்ட வெப்ப நிலையில், ஒரு கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் அதன் மோலார் செறிவுக்கு (C) நேர்விகிதத்தில் உள்ளது என அறியலாம்.

அஃதாவது

$P \propto C$ T நிலையாக உள்ளபோது.

அல்லது $P \propto \frac{1}{V}$,,

அல்லது $PV =$ மாறிலி   ,,

இதுபோலவே குறிப்பிட்ட மோலார் செறிவுள்ள கரைசலின் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம், வெப்பநிலைக்கு நேர்விகிதத்திலுள்ளது.

அஃதாவது,

$P \propto T$ C நிலையாக உள்ளபோது அல்லது

V நிலையாக உள்ளபோது.

இவ் விரு விதிகளையும் சேர்த்தால்

$$P \propto \frac{T}{V} \text{ என ஆகும்.}$$

அல்லது $P = R' \frac{T}{V}$

அல்லது $PV = R'T$

$R' = R$ எனப் பின்னர் நிரூபிக்கப்பட்டது.

ஒரு கரைசலில் n மோல்கள் கரைந்திருந்தால்,

$PV = nRT$ ஆகும்.

அல்லது $P = \frac{n}{V} RT$

$= C\,RT$ (ஏனெனில் $\frac{n}{V} = C$) இதில்

C மோலார் செறிவு.

இவ் விதிகள் யாவும், சாதாரணக் கரைசல்களுக்குப் பொருந்தும். கரைபொருள்கள் இணக்கம் உறுபவையாகவும், பிரிகையுறுபவையாகவும் இருப்பின் இவை பொருந்தா.

இணக்கமுறும் கரைசல்களில் கரைபொருளின் துகள்களின் எண்ணிக்கை குறைவாகும். பிரிகையுறும் கரைசல்களில் அவற்றின் எண்ணிக்கை கூடுதலாகும். எனவே, ஒரு குறிப்பிட்ட செறிவுள்ள கரைசலுக்குக் கொள்கை அளவில் எதிர்பார்ப்பதை விடக் குறைந்த சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் இருப்பின், மூலக்கூறுகள் இணக்கமுறுகின்றன எனவும், அதிக சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் இருப்பின் பிரிகையுறுகின்றன எனவும் அறியலாம். எனவே, மூலக்கூறு இணக்கம், பிரிகையுறுதல் ஆகியவற்றை அறிய இத்தகைய பண்புகள் பயன்படுகின்றன.

மூலக்கூறு இணக்கம் (Association)

எடுத்துக்காட்டாக, பென்சீன் கரைப்பானில், அசிட்டிக் அமிலம் இணக்கமுறுதலைக் கொள்வோம். பென்சீன் கரைப்பானில், மூலக்கூறு எடையையறிந்தால் அது 118 ஆகும். ஆனால், அதன் உண்மையான மூலக்கூறு எடை 60 ஆகும். எனவே, பென்சீனில் அசிட்டிக் அமில மூலக்கூறுகள் பெரும்மளவும் $(CH_3\,COOH)_2$ மூலக்கூறுகளாக இணக்கமுறுகின்றன என்பது தெளிவு. இவ் விவரம் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம் எதிர்பார்த்ததில் பாதி அளவே இருப்பதை வைத்து அறியப்பட்டது.

மூலக்கூறு இணக்க அளவு அல்லது வீதம் (Degree of association)

மொத்த மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையில் இணக்கமுறும் பகுதிக்கு (Fraction), இணக்க அளவு அல்லது வீதம் என்று பெயர்.

ஒரு குறிப்பிட்ட கன அளவு கரைப்பானில், ஒரு மோல் கரை பொருள் கரைந்திருப்பதாகக் கொள்வோம். அதில் n எளிய மூலக்கூறுகள் இணக்கமுற்று ஒரு துகள் (இணக்கமுற்ற மூலக் கூறு) உண்டாவதாகக் கொள்வோம். அஃதாவது,

$$nA \rightleftharpoons (A)_n$$

இணக்கமுறும் வீதம், x மோல்கள் எனக் கொள்வோம்.

$$\text{இணக்கமுறு மோல்கள்} = 1-x \text{ ஆகும்.}$$

$$\text{இணக்கமுற்ற மோல்கள்} = \frac{x}{n} \text{ ஆகும்.}$$

எனவே, எண்ணிக்கைசார் பண்புகளுக்குரிய மோல்கள் (மூலக் கூறுகள்) $= 1-x+\frac{x}{n}$ ஆகும்.

ஆகவே,

$$\frac{\text{கண்டறியப்பட்ட எண்ணிக்கைசார் பண்பின் அளவு}}{\text{கணக்கிடப்பட்ட எண்ணிக்கைசார் பண்பின் அளவு}} = i = \frac{1-x+\frac{x}{n}}{1}$$

இதில் i வேன்ட் ஹாஃப்பின் காரணி எனப்படும். x நீங்கலாக உள்ள அனைத்தும் தெரியுமாதலின் x ஐக் கணக்கிடலாம்.

எனவே, ஒரு பொருள் கரைசலில் எத்தகைய அமைப்புடையது என்பதை அறிய எண்ணிக்கைசார் பண்புகள் பயன்படுகின்றன.

பிரிகையுறுதல் (Dissociation)

கனிம அமிலங்கள், காரங்கள், உப்புகள் ஆகியவை நீரில் கரைக்கப்பட்டால் அயனிகளாகப் பிரிகையுறுகின்றன. எடுத்துக் காட்டாக, பொட்டாசியம் குளோரைடு, ஏறக்குறைய முழுவதும் K^+ அயனியாகவும், Cl^- அயனியாகவும் பிரிகையுறுகின்றது. எனவே, இத்தகு பொருள்களின் துகள்களின் எண்ணிக்கை அதிகமாகிறது. அதற்கேற்பச் சவ்வூடு பரவல் அழுத்தம், கொதிநிலை உயர்வு, உறைநிலைத் தாழ்வு கணக்கிடப்பட்டதைக் காட்டிலும் (பிரிகையுறுதலைக் கணக்கில் எடுத்துக்கொள்ளாமல்) அதிகமாகக் காணப்படும்.

வேன்ட் ஹாஃப்பின் காரணி

$$i = \frac{\text{காணப்பட்ட எண்ணிக்கைசார் பண்பு}}{\text{கணக்கிடப்பட்ட எண்ணிக்கைசார் பண்பு}} \text{ ஆகும்.}$$

பிரிகையுறு வீதம் (Degree of dissociation)

மொத்த மூலக்கூறுகளில், பிரிகையுறும் மூலக்கூறு பகுதிக்குப் பிரிகையுறு வீதம் என்று பெயர். ஒரு மோல் பொட்டாசியம் குளோரைடு போன்ற, ஓரணு, ஓரிணைய மின் பகுதியை ஒரு குறிப்பிட்ட கன அளவில் எடுத்துக் கொள்வோம். அதன் பிரிகையுறு வீதம் x எனக் கொள்வோம்.

பிரிகையுரு KCl மோல்களின் எண்ணிக்கை $= 1 - x$ ஆகும்.

அதே சமயத்தில் x மோல்கள் K^+ அயனிகளும்,

x மோல்கள் Cl^- அயனிகளும்

உண்டாகின்றன.

அஃதாவது,

$$KCl \rightleftharpoons K^+ + Cl^-$$

$1 - x \qquad x \qquad x$ எனக் குறிப்பிடலாம்.

எனவே, எண்ணிக்கைசார் பண்புகளுக்குரிய மொத்த துகள்களின் எண்ணிக்கை $= 1 - x + x + x = 1 + x$ ஆகும்.

எனவே, $i = \dfrac{1 + x}{1}$

i தெரியுமாதலின் x ஐக் கணக்கிடலாம்.

எனவே, எண்ணிக்கைசார் பண்புகளினின்றும், ஒரு பொருள் கரைசலின் பிரிகையுற்ற நிலையிலுள்ளதா இல்லையா எனவும், பிரிகையுற்றிருப்பின், அதன் அளவையும் அறியலாம்.

பயிற்சிகள்

(1) 2 கிராம் சுக்ரோசை, 16 கிராம் நீரில் கரைத்தால் கிடைக்கும் கரைசலின் ஆவி அழுத்தத்தை 100°C-ல் தருக.

(2) பென்சீனின் கொதிநிலை 80°C. 137·5 கிராம் டைஃபினைலை 1000 கிராம் பென்சீனில் கரைத்தால் அதன் கொதிநிலை 82·3. பென்சீனுக்குரிய மோலார் கொதிநிலை உயர்வு மாறிலியையும் பென்சீனின் ஆவியாதல் உள்ளுறை வெப்பத்தையும் கணக்கிடுக.

(3) 1·74 கிராம் K_2SO_4 ஐ 1000 கிராம் நீரில் கரைத்துக் கிடைத்த கரைசலின் உறைநிலை—0·05°C. அதன் பிரிகையுறு வீதத்தையும் அங்ஙனம் கிடைக்கும் மூலக்கூறு எடையையும் கணக்கிடுக.

3. மூலக்கூறு நிறநிரல்கள்
(Molecular Spectra)

3-1. அறிமுகம் (Introduction)

மூலக்கூறு அமைப்புகளை அறிவதில், இயற்பியல் பண்புகளைப் பயன்படுத்தும் முயற்சியின் வரலாற்றைக் கண்டோம். இவ்வனைத்தையும் கால வரிசையிலன்றி, அவற்றின் சிறப்பின் வரிசையில் காண்போம்.

இக்காலத்தில் மிக விரிவாகப் பயன்படுவதும், மற்ற அனைத்து முறைகளையும் வழக்கொழியச் செய்துகொண்டிருப்பதுமான மூலக்கூறு நிறநிரல் முறையே சிறப்பின் வரிசையில் முன் நிற்கக் காண்கிறோம். இதன் அடிப்படைக் கொள்கை விளக்கம், சோதனை, பயன்கள் ஆகியவற்றை விரிவாகக் காண்போம்.

வெண்ணிற ஒளிக்கதிரை ஒரு கண்ணாடிப் பட்டகத்தின் (Glass prism) ஊடே செலுத்திப் பின்புறம் ஒரு திரையை வைத்தால், வானவில்லைப் போன்ற ஏழு நிறங்களைக் கொண்ட நிறநிரல் (Spectrum) தோன்றும். வெண்ணிற ஒளி இங்ஙனம் பல நிறங்களாகப் பிரிகை அடைதலை ஒளிச் சிதறல் (Dispersion of light) என்கிறோம். திரையில் தோன்றும் நிறப்பட்டையை நிறநிரல் என்கிறோம். நிறநிரலில் சிவப்பு (Red), ஆரஞ்சு (Orange), மஞ்சள் (Yellow), பச்சை (Green), நீலம் (Blue), கருநீலம் (Indigo), ஊதா (Violet) என ஏழு நிறங்கள் வரிசையாக உள்ளன. நிறநிரலின் ஏழு நிறங்களும் கண்ணுக்குப் புலனாவதால், இந் நிறநிரலைக் கட்புலனாகும் நிறநிரல் (Visible spectrum) என்று கூறுகிறோம்.

கண்ணுக்குப் புலனாகும் இப் பகுதிக்கு அப்பால் இரு புறங்களிலும் கண்ணுக்குப் புலனாகாக் (Invisible) கதிர்கள் உள்ளன. இவற்றில் சிவப்புக்கு அப்பால் உள்ளவற்றைப் புறச்சிவப்புக் (Infra red) கதிர்கள் எனவும், ஊதாவுக்கு அப்பால் உள்ளவற்றைப் புற ஊதாக் (Ultra violet) கதிர்கள் எனவும் அழைக்கிறோம். இக் கதிர்களுக்கான அலைநீளங்களும் (Wave lengths), அதிர்வு எண்களும் 20ஆம் பக்கத்தில் அட்டவணை 3-1-ல் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

நிறநிரல்களை இரு வகையாகப் பிரிக்கலாம். அவையாவன:

(1) வெளிவிடு நிறநிரல் (Emission spectrum)

(2) உட்கவர் நிறநிரல் (Absorption spectrum)

இவற்றுள் உட்கவர் நிறநிரலைப் பின்னர் விரிவாகக் காண்போம். இப்போது வெளிவிடு நிறநிரலைப் பற்றிக் காண்போம். இதனை மேலும் பலவகையாகப் பிரிக்கலாம்.

(1) தொடர் நிறநிரல் (Continuous spectrum)

(2) வரி நிறநிரல் (Line spectrum)

(3) பட்டை நிறநிரல் (Band spectrum)

அணுக்களைக் கிளர்வுறச் செய்தால் வரி நிறநிரலை வெளிவிடுகின்றன. மூலக்கூறுகளைக் கிளர்வுறச் செய்தால் பட்டை நிறநிரலைக் கொடுக்கின்றன. ஒவ்வொரு பட்டை நிறநிரலையும் கவனமாக ஆய்ந்தால், அது பல நெருக்கமான வரிகளைக் கொண்டிருப்பதைக் காணலாம். இவ் வரிகளை ஆய்ந்தால், அவற்றை வெளியிடும் மூலக் கூறுகளின் அமைப்பைப் பற்றிய பயனுடைய விவரம் நமக்குக் கிடைக்கும்.

பல்வகை மூலக்கூறு நிறநிரல்களைப் பற்றி அறிந்துகொள்வதற்கு முன் சில விவரங்களை நினைவு கூர்வோம்.

வெண்ணிற ஒளி பல நிறங்களின் சேர்க்கை. அது பல அலை நீளங்களையுடைய * (λ) அல்லது அதிர்வெண்களையுடைய ** (ν) மின்காந்தக் கதிர்களைக் கொண்டதாகும். அலை நீளத்துக்கும் அதிர்வெண்ணுக்கும் உள்ள தொடர்பு,

$$\lambda = \frac{C}{\nu} \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad \ldots \qquad (1)$$

ஆகும்.

இதில் C என்பது ஒளியின் வேகம். 3×10^{10} செ. மீ./வினாடி ஆகும். சென்டிமீட்டர், கிராம், செகண்ட் ($C. G. S.$) அலகில் ஒளியின் வேகம் செ. மீ./செகண்ட் எனக் கொடுக்கப்படுகிறது. ν என்பது ஓர் எண். எனவே λ என்பது செ.மீ.-இல் கொடுக்கப்படுகிறது. அலை நீள மதிப்பு மிகச் சிறியதாக இருப்பின், அதனை மைக்ரான் *** (μ) அல்லது அங்ஸ்ட்ராம் $\mathring{A}$ அலகில் தருவது வழக்கம்.

---

* λ லாம்டா (Lambda) என்னும் கிரேக்க எழுத்து அலைநீளத்தையும்,

** ν நியூ (Nu) என்னும் கிரேக்க எழுத்து அதிர்வெண்ணையும் குறிக்கின்றன.

*** μ (ம்யூ) (mu) என்னும் கிரேக்க எழுத்து மைக்ரான் அளவைக் குறிக்கிறது.

$1\mathring{A} = 10^{-8}$ செ.மீ.

$1\mu = 10^{-4} = 10^{4}\mathring{A}$ என்பதை நினைவில் கொள்வது நலம் பயக்கும்

ஏற்கனவே கண்டவாறு (அட்டவணை 3·1), ஒளியில் அமைந்த மின் காந்தக் கதிர்களை மூன்று பெரும் பகுதிகளாகப் பிரிக்கலாம். அவையாவன : புலனுகும் பகுதி, புறஊதாப் பகுதி, புறச்சிவப்புப் பகுதி ஆகியவை. இவற்றின் அலை நீளங்களை அட்டவணையில் கண்டோம். இவற்றுள் புலனுகும் பகுதியில் உள்ள கதிர்களைக் கண்ணுல், புகைப்படத் தகட்டால் அல்லது ஒளி மின் கலத்தால் (Photoelectric cell) அறியலாம். புறஊதாப் பகுதிக் கதிர்களைப் புகைப்படத் தகடு அல்லது ஒளி மின்கலத்தால் மட்டும் கண்டறியலாம். சாதாரணக் கண்ணுடியில் இக் கதிர்ஒளி உட்புகாது. எனவே, பட்டகங்கள், வில்லைகள் (Prisms, Lenses) போன்ற ஒளிக் கருவிகள் குவார்ட்சினுல் செய்யப்பட்டவையாக இருத்தல் வேண்டும். ஏனெனில் குவார்ட்சினுல் செய்யப்பட்ட கண்ணுடி வழியே இக் கதிர்கள் செல்லும்.

புறச்சிவப்புப் பகுதிக் கதிர்களை வெப்பஅளவைக் கருவிகளால் (Thermopiles) தான் அளக்க முடியும். இக் கதிர்களைப் பயன் படுத்தும் ஒளிக்கருவிகள் சோடியம் குளோரைடு, பொட்டாசியம் புரோமைடு, கேல்சியம் ஃப்ளூரைடு போன்ற உப்புக்களின் பெரும் படிகங்களைக் கொண்டிருக்கும்.

நிறநிரலை அறிவதில் அலை அதிர்வு எண்ணை, அலை எண்ணுல் (Wave number) $\bar{\nu}$ குறிப்பதும் உண்டு. அலை எண் என்பது செ.மீ.க்கு எத்தனை அலை நீளங்கள் என்பதைக் குறிப்பதாகும். எனவே, ஒளிக்கதிரின் அலை நீளம் (λ) ஆயின், அலை எண்

$$\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (2)$$

ஆகும்.

சமன்பாடுகள் (1), (2) ஆகியவற்றை இணைத்தால்

$$\bar{\nu}' = \frac{1}{c/\nu} = \frac{\nu}{c} \quad \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

ஆகும்.

மேலும் அலை அதிர்வு எண் ν கொண்ட கதிருக்கு, ஒரு குவான்ட்டம் சக்தி $E = h\nu$. ... ... (4) எனும் சமன்பாட்டினுல் கொடுக்கப்படுகிறது.

இதில் h என்பது பிளேங்கின் மாறிலி.

$6{\cdot}624 \times 10^{-27}$ எர்க்-செகண்ட் ஆகும்.

ν வின் மதிப்பைச் சமன்பாடு (3)-லின்றும் (4)-ல் பதிலீடு செய்தால்

$$E = hc\nu'$$

அல்லது $\nu' = \dfrac{E}{hc}$ ... ... (5)

எனப்பெறலாம்.

ν' என்பது குறிப்பிட்ட கதிருக்கு ஒரு செ.மீ.-ல் உள்ள அலைகளின் எண்ணிக்கையைக் குறிப்பதாகும்.

சமன்பாடு (5)-ல் h-ம் c-யும் மாறிலிகள். எனவே, ஒரு கதிரின் சக்தி அதன் அலை எண்ணுக்கு (ν'-க்கு) நேர் விகிதத்திலும் அல்லது அலை நீளத்துக்கு எதிர் விகிதத்திலும் மாறுபடுகிறது என அறியலாம். இதன்படி பார்த்தால் அதிக அலை நீளமுடைய புறச்சிவப்புக் கதிர்கள், குறைந்த அலை நீளமுடைய புலனாகும் அல்லது புற ஊதாக் கதிர்களுடன் ஒப்பிட மிகக் குறைந்த சக்தியுடையவை என்பது தெளிவு. குறைந்த அலை நீளமுள்ள புற ஊதாக் கதிர்கள் மிக அதிகச் சக்தியுடையவை.

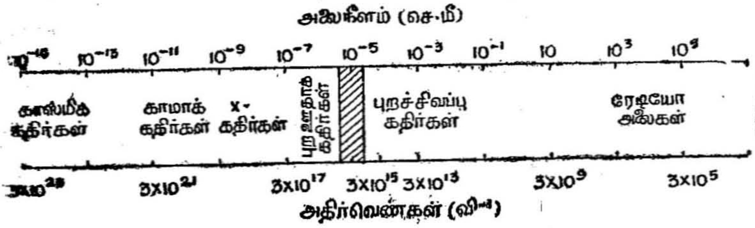
சில முக்கிய மின்காந்த கதிர் இயக்கங்களும், அலை நீளங்களும் அதிர்வெண்களும்,

மின்காந்தக் கதிரியக்கம்	அலை நீளம்		அதிர்வெண்கள் ($வி^{-1}$)
	Å-ல்	செ.மீ.-ல்	
ரேடியோ அலைக்கதிர்கள்	3×10^{14} to 3×10^{7}	3×10^{6} to 3×10^{-4}	1×10^{4} to 1×10^{11}
புறச்சிவப்புக் கதிரியக்கம்	3×10^{7} to 7600	3×10^{-1} to $7{\cdot}6\times10^{-6}$	1×10^{11} to 4×10^{14}
புலனாகும் கதிரியக்கம்	7600 to 3800	$7{\cdot}6\times10^{-5}$ to $3{\cdot}8\times10^{-5}$	4×10^{14} to $7{\cdot}5\times10^{14}$
புறஊதாக் கதிரியக்கம்	3800 to 1	$3{\cdot}8\times10^{-5}$ to 1×10^{-8}	$7{\cdot}6\times10^{14}$ to 3×10^{18}
X- கதிர்கள்	100 to 0·01	1×10^{-6} to 1×10^{-10}	3×10^{16} to 3×10^{20}
காமாக் கதிர்கள்	0·1 to 0·0001	1×10^{-9} to 1×10^{-12}	3×10^{19} to 3×10^{22}
காஸ்மிக் கதிர்கள்	0·001 to பூஜ்யம்	1×10^{-11} to பூஜ்யம்	3×10^{20} to எல்லையற்ற

அட்டவணை 3-1.

கட்புலனாகும் பகுதிக்குரிய அலைநீளம், அதில் அடங்கியுள்ள வெவ்வேறு வகைக் கதிர்களின் அலைநீளம், இப்பகுதிக்கு அப்பால் இருபுறமும் உள்ள கட்புலனாகாப் பகுதிகளின் (புறஊதா, புறச் சிவப்பு) அலைநீளம் ஆகியவற்றை அறிந்தோம். இவை மட்டுமன்றி, இவற்றினும் அதிக அலைநீளம் கொண்ட வானொலி அலைகளும் (Radio waves) உள்ளன. குறைந்த அலைநீளம் கொண்ட X கதிர்கள், காமாக் கதிர்கள், காஸ்மிக் கதிர்கள் ஆகியவையும் உள்ளன. இவை யாவும் மின்காந்தக் கதிரியக்கங்களாகும். இவை பற்றிய முழு விவரங்களை முன் பக்கத்திலுள்ள அட்டவணை, பின்வரும் படம் ஆகியவற்றினின்று அறியலாம்.

மின்காந்த நிறநிரல் (Electromagnetic spectrum)



படம் 3–1.

3-2. மூலக்கூறு நிறநிரலும், பல்வேறு சக்தி மட்டமாற்றங்களும் (Molecular spectra and various energy level changes)

ஈரணு மூலக்கூறிலுள்ள எலக்ட்ரான்கள், மற்றத் தனித்த அணுக்களில் உள்ளதுபோலவே பல ஆற்றல் நிலைகளில் (மட்டங்களில்) இருக்கலாம். கிளர்வுறச் செய்தால், எலக்ட்ரான்கள் உயர்சக்தி மட்டங்களுக்குத் தாவலாம். மீண்டும் கீழ் மட்டங்களுக்குத் திரும்பும்போது, அவை நிறநிரல் வரிகளை வெளியிடலாம். இவ் வரிகளின் அதிர்வெண்கள், இவ்விரு மட்டங்களுக்கிடையேயுள்ள சக்தி வேறுபாட்டைப் பொறுத்தது. எலெக்ட்ரான் சக்தி மட்ட மாற்றத்தால் மட்டுமே மூலக்கூறுகள் சக்தியை உட்கவரவோ, வெளியிடவோ செய்யுமானல், நிறநிரல் தனி அணுக்களில் உள்ளதுபோலவே வரி நிறநிரலாக அமைந்திருக்கும். ஆனால் மூலக் கூறுகளில், எலக்ட்ரான் மட்ட மாற்றத்திற்கு மட்டுமன்றி, மூலக்கூறுகளைச் சுழற்றுவதற்கும் (Rotating), அதில் அடங்கியுள்ள அணுக்களின் உட்கருக்களை ஒன்றுக் கெதிராக மற்றொன்றை அதிர்வுறச் செய்யவும் (Vibrating) சக்தி உட்கவரப்படுகிறது. எனவே, நிறநிரல் சிக்கலானது.

எனவே, மூலக்கூறு நிறநிரலின் அடிப்படையில்,

(1) எலெக்ட்ரான் சக்தி மட்ட மாற்றம்,

(2) சுழற்சி இயக்கம் மாற்றம்,

(3) அதிர்வு இயக்கம் மாற்றம்.

ஆகியவற்றைக் கவனித்தல் வேண்டும். இவ் வனைத்து மாற்றங்களையும் குவான்ட்டம் கொள்கை அடிப்படையில் விளக்கலாம். எனவே, குவான்ட்டம் கொள்கையைப் பற்றிய தேவையான அடிப்படை விளக்கத்தை அறிதல் அவசியம்.

பயிற்சிகள்

(1) புறச்சிவப்புப் பகுதியின் அலை நீளம் 3×10^6 Å அலகுகள். இதனை அதிர்வெண்ணாக மாற்றுக.

(2) பின் வரும் அதிர்வெண்களுக்குரிய அலைநீளங்களையும் சக்தியை எலக்ட்ரான் வோல்ட்டிலும் தருக. இவை மின்காந்த நிறநிரலின் எப் பகுதிக்குரியவை என்பதனையும் குறிப்பிடுக.

(அ) 10^{19} வினாடிக்கு. (ஆ) 10^{17} வினாடிக்கு. (இ) 10^{15} வினாடிக்கு. (ஈ) 10^5 வினாடிக்கு.

3-3. குவான்ட்டம் கொள்கை (Quantum theory)

குவான்ட்டம் அளவிடற்குட்பட்ட (quantised) அதிர்வுச்சுழற்சி இயக்கங்கள் மூலக்கூறின் சக்தி மட்டங்களுக்கு ஒரு சிக்கலான அமைப்பைத் தருகின்றன. (படம் 3-2. 23ஆம் பக்கம் பார்க்க)

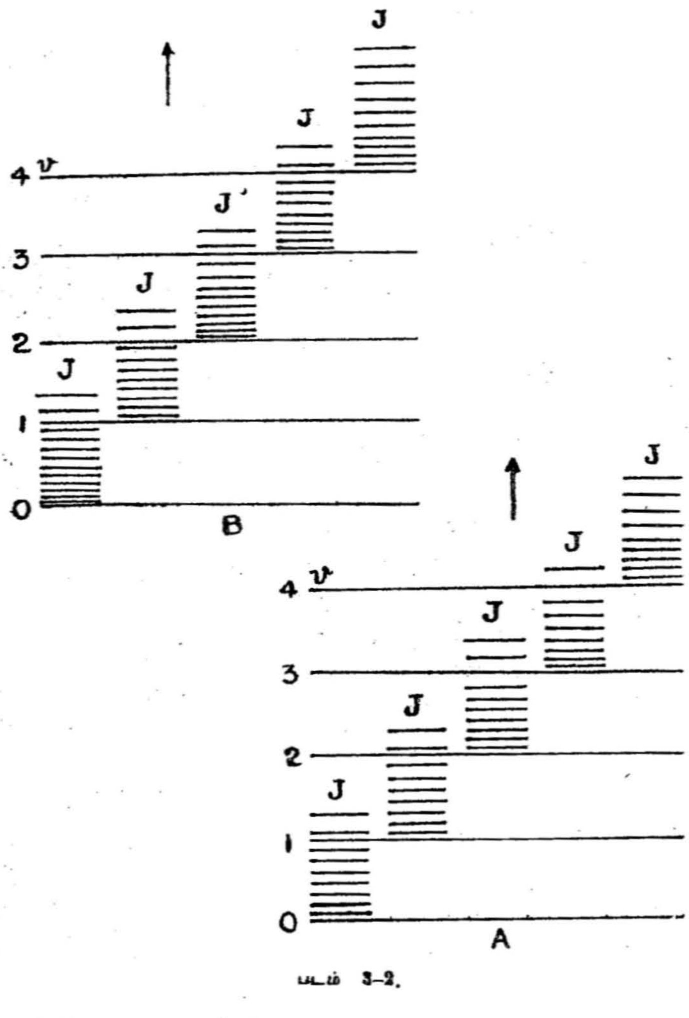
படத்தில் வெவ்வேறு எலக்ட்ரான் சக்தி மட்டங்கள் n மதிப்பால் குறிக்கப்படுகின்றன. ஒவ்வொரு n மதிப்புக்கும் உரிய அதிர்வு, சுழற்சி மட்டங்கள் ஒன்றாகத் தொகுக்கப்பட்டுள்ளன.

$n = 1$ எனும் தொகுதியில் உள்ள சக்தி மட்டங்கள் மூலக்கூறின் மிகக் குறைந்த சக்தி மட்டத்தைக் குறிக்கின்றன. $n = 2$ எனும் சக்தி மட்டத்தில் தொகுக்கப்பட்டவை, அடுத்த உயர் எலக்ட்ரானிக் சக்தி மட்டத்தைக் குறிக்கின்றன.

ஒவ்வோர் எலக்ட்ரான் மட்டமும், பல அதிர்வு உள் மட்டங்களைக் கொண்டது. அவற்றை அதிர்வுக் குவான்ட்டம் எண் νஆல் குறிக்கிறோம்.

$\nu = 0, 1, 2$ என்பது போன்ற பல்வேறு மதிப்புகள், ஒரே எலக்ட்ரான் மட்டத்தைச் சேர்ந்த வெவ்வேறு அதிர்வுக் குவான்ட்டம் எண்களைக் குறிக்கின்றன.

ஒவ்வோர் அதிர்வுக் குவான்ட்டம் எண்ணும் (உள் மட்டமும்) பல சுழற்சிக் குவான்ட்டம் எண்களைக் (உள்-உள்மட்டங்களை) கொண்டது. இவற்றை $J = 0, 1, 2$ போன்ற பல மதிப்புகளால் (எண்களால்) குறிக்கிறோம்.



படம் 3–2.

வரிகளை வெளியிடத் தேவையான கிளர்வுச் சக்தி, சுழற்சிக்குக் குறைவு. அதிர்வுக்கு அதனினும் அதிகம். எலக்ட்ரான் மட்ட மாற்றத்துக்கு மேலும் அதிகம். இக் கிளர்வுச் சக்தியை ஒரு

சுழற்சிக் குவான்ட்டத்திலிருந்து அடுத்த சுழற்சிக் குவான்ட்டத்திற்கு மாற்றத் தேவையான அளவுக்கு மட்டும் கொடுத்தால் காணப்படும் நிறநிரல் சுழற்சிக் குவான்ட்டம் எண் மாற்றத்தை மட்டும் கொடுக்கும். அதிர்வுக் குவான்ட்டம் எண்ணும், எலக்ட்ரான் சக்திமட்ட எண்ணும் மாரு. இத்தகைய நிறநிரலுக்குச் சுழற்சி நிறநிரல் (Rotational spectrum) என்று பெயர். இவற்றில் மாறும் சக்தி மிகக்குறைவு ஆதலின் இந் நிறநிரல்கள் சேய்மைப் புறச்சிவட்புப் பகுதியில்தான் உண்டாகின்றன. இப்பகுதியின் அலை நீளம் 100μ அல்லது அதற்கு அதிகமாகும்.

மாருகக் கிளர்வுச் சக்தி, அதிர்வுக் குவான்ட்டம் மாற்றத்தை உண்டாக்குமளவுக்கு அதிகமாக இருந்தால், 'எலக்ட்ரான் மட்டம் மாருமல்) காணப்படும் நிறநிரல் அதிர்வுக் குவான்ட்டம் எண் மாறுபாட்டினை மட்டும் கொண்டதாகும். அதிர்வுமட்ட மாறுபாடு, சுழற்சிமட்ட மாறுபாட்டையும் தன்னுள் அடக்கியதாதலின், நாம் காண்பது, சுழற்சி உள்ளமைப்பைக் கொண்ட அதிர்வு நிறநிரலாகும். இத்தகைய நிறநிரலுக்கு, அதிர்வு—சுழற்சி நிறநிரல் (Vibrational-Rotational spectrum) என்று பெயர். இதற்குத் தேவையான சக்தியின் அளவு சுழற்சி நிறநிரலுடன் ஒப்புநோக்க, சிறிது அதிகமாதலின், இந் நிறநிரல்கள் அண்மைப் புறச்சிவப்புப் பகுதியில் காணப்படுகின்றன. இப் பகுதியின் அலை நீளம் 0·8μ முதல் 35 μ வரை ஆகும்.

மேலும், அதிகக்கிளர்வுச் சக்தி கொடுக்கப்பட்டால், எலக்ட்ரான் சக்தி மட்ட மாற்றம் நிகழலாம், இது பல அதிர்வு மட்ட மாற்றங்களையும் உள்ளடக்கியது. இதனுள் ஒவ்வோர் அதிர்வு மட்ட மாற்றமும், பல சுழற்சி மட்ட மாற்றங்களை உள்ளடக்கியது. இத்தகைய நிறநிரல் மிகவும் சிக்கலானது. எலக்ட்ரான் மட்ட மாற்றம், அதிர்வுமட்ட மாற்றம், சுழற்சிமட்ட மாற்றம் ஆகிய அனைத்துக்குமுரிய பல வரிகளைக் கொண்டிருக்கும். இத்தகைய நிறநிரலுக்கு எலக்ட்ரான் பட்டை நிறநிரல் என்று பெயர். கிளர்வுச் சக்தி, ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான் சக்திமட்ட மாற்றத்தை உண்டாக்க வல்லதாயின் பட்டை அமைப்பு மேலும் சிக்கலானதாகும். ஏனெனில், அஃது ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட எலக்ட்ரான் பட்டைகளையும், அவை ஒவ்வொன்றிலும் பல அதிர்வு வரிகளையும், ஒவ்வோர் அதிர்வு வரியிலும் பல சுழற்சி வரிகளையும் கொண்டிருக்கும். இவற்றிற்கான கிளர்வுச் சக்தி, குறிப்பிடத்தக்க அளவு அதிகமாதலின். எலக்ட்ரான் பட்டை நிற நிரல்கள் புலனாகும்; அல்லது புறஊதாப் பகுதியிலேயே காணப்படுகின்றன.

ஆய்வுகளின் தொடக்கக் காலத்தில், மூலக்கூறு நிறநிரல்கள், அகன்ற தொடர்ச்சியான பட்டைகளாக (Bands) காணப்பட்டன. எனவே, அணுக்களின் வரி நிற நிரல்களினின்றும் (Line spectra) வேறுபடுத்துவதற்காக இவை பட்டை நிறநிரல்கள் (Band spectra) எனக் குறிப்பிடப்பட்டன. ஆனால், பின்னர்க் கூரிய பிரிப்புத் திறனுடைய (Resolving power) நிறநிரல் அளவிகளைப் (Spectrometer) பயன்படுத்தியதால், பட்டைகள் மிக நெருக்கமாக அமைந்த பலவரிகளைக் கொண்டிருக்கின்றன எனத் தெரியவந்தது. ஓர் ஈரணு மூலக்கூறில் கூட நிறநிரலில் காணப்படும் வரிகள் மிக அதிகம். இவ் வரிகளைத் தொகுதிகளாக அல்லது மிக நெருங்கிய ஒழுங்குகளாகப் (Series) பிரிக்கலாம். இவற்றிற்குப் பட்டைகள் என்று பெயர்.

ஒவ்வொரு பட்டையிலுள்ள வரிகளும், நெருங்கி, நெருங்கி வந்து, இறுதியில் ஓர் ஓரத்தில் இணைந்து விடுகின்றன. இவ் வோரத்துக்குப் பட்டையின் தலை (Band head) என்று பெயர். பல பட்டைகள் ஒருங்கிணைந்து, ஒரு பட்டைத் தொகுதியைக் (Band group) கொடுக்கின்றன, இப் பட்டைகள் மின்காந்த நிற நிரலின் மூன்று வெவ்வேறான பகுதிகளில் காணப்படுகின்றன. அப்பகுதிகளாவன :—

(1) நுண்ணலை அல்லது சேய்மைப் புறச்சிவப்புப் பகுதி (Microwave or Far infra red region)

(2) அண்மைப் புறச்சிவப்புப் பகுதி (Near infra red region)

(3) கண்ணுக்குப் புலனாகும் மற்றும் புறஊதாப் பகுதி (Visible and ultra violet region)

சிக்கல் காரணமாக, ஈரணு மூலக்கூறுகள், சில மூவணு மூலக்கூறுகளைப் பற்றிய நிறநிரல்கள் மட்டுமே முழுதும் அறியப்பட்டுள்ளன. பல்லணு மூலக்கூறுகளுக்கு, ஒரு பகுதி விவரங்கள் மட்டுமே பெறப்பட்டுள்ளன.

இந் நிறநிரல் வரிகளின் கவனமான ஆய்வு, மூலக்கூறுகளைப் பற்றிய மிகப்பயனுடைய அறிவை நமக்குத் தந்துள்ளது. இவற்றின் மதிப்புகள் அடிக்கடி பகுப்பிலும், கண்டறிதலிலும் (Analysis and detection and study) பயன்படுகின்றன. மூலக்கூறுகளின் நிற நிரல்கள், மூலக்கூறுகளின் உருவம் அளவு (பருமன்) பற்றிய விவரங்களையும் பிணைப்புக்களின் நீளங்கள் (Bond lengths) பிணைப்புக்களின் வலு, பிரிகை ஆற்றல் (Dissociation energy) ஆகியவை பற்றிய விவரங்களையும் கொடுத்துள்ளன. நிறநிரல்களினின்றும், அதிர்வு எண்களைத் தீர்மானிப்பதின் மூலம், மூலக்கூறின் வெப்ப இயக்க இயல் பண்புகளைக் (Thermodynamic properties) அறியலாம்.

[நிறநிரல் அறிவில் இயக்கச் சக்தி (Translational energy) கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுவதில்லை. m திணிவையுடைய (Mass) ஒரு மூலக்கூறுக்கு l செ.மீ. பக்கமுடைய கனசதுரத்தில் இயலக்கூடிய இச் சக்திக்குரிய குவான்ட்டம் மட்டங்கள் அலைச் சமன்பாட்டினுல் கொடுக்கப்படுகின்றன.

$$\text{அஃதாவது, } E_{tn} = \frac{h^2}{m}\ \frac{1}{8l^2}\ (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2) \qquad \dots \quad (6)$$

இவற்றில் n_x, n_y, n_z என்பவை, x, y, z ஆகிய மூன்று அச்சுக்களிலும், துகளின் உந்தத்துக்குரிய குவான்ட்டம் எண்களாகும். h^2/m என்பது சுமார் 10^{-30}. எனவே, ஓட்ட மட்டங்களின் பிரிவு மிகக் குறைவு, எனவே, இது தொடர்ச்சியானது எனக் கொள்ளலாம். எனவே, வழக்கமாகத் தனி வரிகள் காணப்படுவதில்லை.]

மேற்கண்ட மூலக்கூறு நிறநிரல்களை தனித்தனியே எடுத்துக் கொண்டு மேலும் விரிவாக அறியலாம்.

பயிற்சிகள்

3. ஒரு சுழற்சிக் குவான்ட்டம் மட்ட மாற்றத்துக்குரிய சக்தி மாற்றம் 0·005 எ. வோ. (*e.v.*) அதற்குரிய அலை நீளத்தைக் கணக்கிடுக.

4. அதிர்வுக் குவான்ட்ட மட்ட மாற்றத்துக்குரிய அலை நீளம் 12·5μ, அதற்குரிய சக்தியை எலக்ட்ரான் வோல்ட்டுகளில் தருக.

5. எலக்ட்ரான் மட்ட மாற்றத்துக்குரிய சக்தி மாற்றம் 5 எ.வோ. (*e.v.*) இதற்குரிய அலை நீளத்தை μவில் தருக. சக்தியைக் கி. கேலரியில் தருக.

6. ஒரு தொடரில் வெவ்வேறு மூலக்கூறு சக்தி மாற்றங்களுக்குரிய சக்திகள் பின்வருமாறு :

(அ) 0·001 கி. கேலரிகள்.
(ஆ) 100 கி. கேலரிகள்.
(இ) 30 கி கேலரிகள்.

நிறநிரலின் எந்தப் பகுதியில் கதிர் உட்கவர்தல் நிகழக்கூடும் என்பதனைக் குறிக்கவும். அக்கதிரின் அலை நீளத்தையும் குறிக்கவும். அலைநீள அலகுகளை அலை எண்ணுக மாற்றுக.

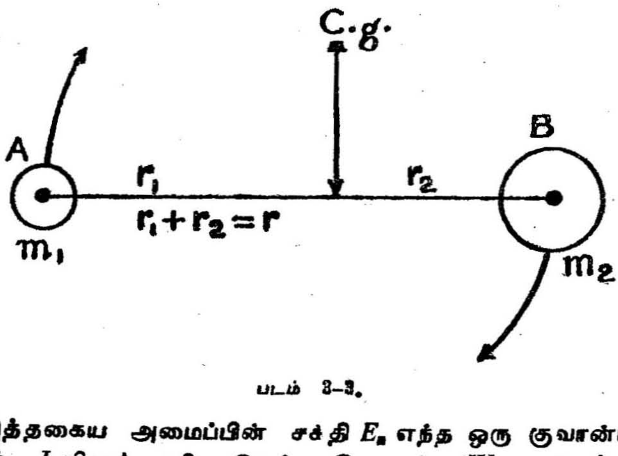
7. பின்வரும் அலை எண்களை μ-விலும் Å-லும் தருக.

(அ) 3600 செ.மீ.$^{-1}$
(ஆ) 1200 செ.மீ.$^{-1}$

3-4. சுழற்சி நிறநிரல் (சேய்மைப்புறச் சிவப்புப் பகுதி) (Rotational spectra)

இவ்வகை நிறநிரல்கள் 10^{6} Å (100μ) அல்லது அதிகமான அலை நீளத்தையுடைய சேய்மைப் புறச்சிவப்புப் பகுதியில் காணப்படுகின்றன, குறிப்பாக நிலைத்த இரு மின் முனை திருப்புத் திறனுடைய (Dipole moment) மூலக்கூறுகளாலேயே இவை ஏற்படுகின்றன. நிலைத்த முனைத் திருப்புத் திறமற்ற மூலக்கூறுகள் இப் பகுதியில் நிறநிரலை ஏற்படுத்துவதில்லை. ஏனெனில் இவ்வளவு அதிக அலை நீளமுடைய (குறைந்த சக்தியுடைய) கதிர்களால் இரு முனைத் திருப்புத் திறன் அற்ற மூலக்கூறுகள் கிளர்விக்கப்படுவதில்லை.

நிலைத்த இரு மின்முனை உடைய ஓர் ஈரணு மூலக்கூறினை ஆய்வுக்கு எடுத்துக்கொள்வோம். தோராயமாக அதனை ஒரு வளையாத சுழலி (Rigid rotator) எனக்கொள்வோம். இச் சுழலியில் இரு கோளங்கள் அவற்றின் மையத்தால் ஒரு கோட்டில் இணைக்கப்பட்டதாகக் கொள்வோம். இக் கோடு அல்லது பிணைப்பின் நீளம், அணுக்களின் உட்கருக்களுக்கிடையிலுள்ள நீளம் (r_0) ஆகும்.



படம் 3-3.

இத்தகைய அமைப்பின் சக்தி E_n எந்த ஒரு குவான்ட்டம் மட்டம் J-யிலும் அலை இயக்க இயலால் (Wave mechanics) பின்வருமாறு கொடுக்கப்படும்.

$$E_n = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1) \quad \ldots \quad (7)$$

இதில் h பிளேங்கின் மாறிலி. I = மூலக்கூறின் நிலைமை உந்தம் (Moment of inertia)

J = சுழற்சிக் குவான்ட்டம் எண். இது 0, 1, 2, 3, 4 போன்ற ஏதாவது முழு எண் மதிப்புடையதாக இருக்கும்.

இரண்டு அணுக்களின் பொருள் திணிவு முறையே m_1-ம் m_2-வும், இரண்டு அணுக் கருக்களுக்கிடைத் தூரம் r_0-வும் ஆயின் நிலைமை உந்தம்

$$I = \left(\frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}\right) r_0^2 \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (8)$$

ஆகும்.

சுழற்சிக் குவான்ட்டம் எண் J' கொண்ட ஒரு மட்டத்திலிருந்து அதிகக் குவான்ட்டம் எண் J கொண்ட வேறொரு மட்டத்துக்கு மாற்றம் நிகழ்வதாகக் கொள்வோம். இவ்விரு மட்டங்களுக்கிடையே உள்ள சக்தி வேறுபாடு,

$$\begin{aligned} \Delta E_r &= E_J - E_{J'} \\ &= \frac{h^2 J}{8\pi^2 I}(J+1) - \frac{h^2 J'}{8\pi^2 I}(J'+1) \\ &= \frac{h^2}{8\pi^2 I}[J(J+1) - J'(J'+1)] \end{aligned}$$

குவான்ட்டம் எண் J, J'-ஐ விட ஓர் அலகுதான் அதிகம் எனக் கொள்வோம், அஃதாவது, $J - J' = 1$ எனில் சமன்பாடு

$$\Delta E_r = \frac{2h^2}{8\pi^2 I} J = \left(\frac{h^2}{4\pi^2 I}\right) J$$ என மாறும்.

இச் சக்தி வேறுபாடு, மூலக்கூறு கிளர்விக்கப்பட்ட குவான்ட்டம் மட்டம் J-யினின்றும், தொடக்க மட்டம் J'-க்குத் திரும்பும்போது, வெளிவிடப்படுகிறது.

வெளிவிடப்பட்ட கதிர்களின் அதிர்வு எண் ν (Frequency) பின்வருமாறு கொடுக்கப்படும்.

$$\begin{aligned} \Delta E_r &= h\nu \\ &= hc\,\nu' \end{aligned}$$ சமன்பாடு 3-லிருந்து $\nu = c\nu'$

அல்லது, $$\nu' = \frac{\Delta E_n}{hc} = \frac{h^2}{4\pi^2 I}\,\frac{J}{hc} = \left[\frac{h}{4\pi^2 Ic}\right] J$$

இதில், ν' = அலை எண் (Wave number).

அடைப்புக் குறிக்குள் உள்ள மதிப்பு, கொடுக்கப்பட்ட ஒரு மூலக்கூறுக்கு மாறிலியாகும். எனவே, ஒரு மூலக்கூறின் சுழற்சி

நிரல் பல சம இடைவெளியுள்ள கோடுகளையுடையதாக இருக்கும். அவற்றின் அதிர்வு எண்கள் J-யின் பல்வேறு மதிப்புகளால் கொடுக்கப்படும். பல்வேறு J மதிப்புகளுக்கும் உரிய வரிகளின் அதிர்வு எண்களைக்கொண்டு, மூலக்கூறின் நிலைம உந்தம் I-ஐக் கணக்கிடலாம் இதனின்றும் அணு இடைத் தூரம் r_0-வைக் கணக்கிடலாம் (சமன்பாடு ( )). எனவே, சேய்மைப்புறச் சிவப்பில் காணும் சுழற்சி நிரநிறல் அணு இடைத் தூரத்தைக் கண்டறிவதற்கு ஓர் ஏற்ற முறையைக் கொடுக்கிறது.

ஒரு பல்லணு மூலக் கூறுக்குச் சுழற்சி நிறநிரல் மேலும் சிக்கலானது.

சுழற்சி நிறநிரலைப் பற்றி மேலும் விரிவாகப் பின்வருமாறு அறியலாம். ஏற்கனவே கண்டவாறு, ஈரணு மூலக்கூறினை ஒரு வளையாத சுழலியாகக் கொள்வோம். இரண்டு அணுக்களுக்கிடைத்தூரம் r; அமைப்பின் புவி ஈர்ப்பு மையத்திலிருந்து அணுக்களின் தூரம் r_1, r_2; நிலைம உந்தம்

$$I = m_1 r_1^2 + m_2 r_2^2$$

$m_1 r_1 = m_2 r_2$ என அறிவோம்.

$$\text{எனவே,} \quad r_1 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} r, \quad r_2 = \frac{m_1}{m_1 + m_2} r$$

இவற்றைப் பதிலீடு செய்தால்

$$I = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} r^2 = \mu r^2.$$

இதில் விளைவு எடை $\mu = \dfrac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$.

சுழற்சிக்கான இயக்கச் சக்தி

$$E_{rot} = \frac{1}{2} m v^2 = \frac{1}{2} m r^2 \left(\frac{v}{r}\right)^2 = \frac{1}{2} I \omega^2$$

இதில் கோண திசை வேகம், $\omega = \dfrac{v}{r}$.

மூலக்கூறு வளையாதது. எனவே நிலைச்சக்தி $V = 0$ சுழற்சிக் குவான்ட்டைஸ் செய்யப்பட்ட சக்திமட்டங்களை ஷ்ராடின்ஜர் சமன்பாட்டுத் தீர்வின் மூலம் (Solution of Schrodinger equation) பெறலாம். அஃதாவது,

$$\Delta^2 \psi + \frac{8\pi^2 \mu E}{h^2} \psi = 0$$

இச் சமன்பாட்டின், ஏற்றுக்கொள்ளத் தகுதியான தீர்வுகள்

$$E = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J\,(J+1).$$

இதில் J சுழற்சிக் குவான்ட்டம் எண். மதிப்பு 0, 1, 2, 3,... போன்ற முழு எண் ஆகும். குறிப்பிட்ட ஒருவகை மூலக்கூறுக்கு $h/8\pi^2 I$ ஒரு மாறிலி. இதனை B எனப்பதிலீடு செய்யலாம். இதற்குச் சுழற்சிக்கான மாறிலி என்று பெயர்.

எனவே, $E = BhJ\,(J+1)$

இரு சுழற்சி மட்டங்கள் J, J' ஆகியவற்றுக்கிடையில் சக்தி வேறுபாடு

$$\Delta E = BhJ\,(J+1) - BhJ'\,(J'+1)$$

இவ்வகைச் சுழற்சி மாற்றங்களில் இரு நிபந்தனைகள் (Restrictions) உள்ளன.

(1) மின் இயக்க அடிப்படையில் நோக்கினால், சுழற்சி மட்டங்களில், கதிர்கள் உட்கவர்தல் அல்லது வெளிவிடுதல், மூலக்கூறில் இரு மின்முனை உந்த மாற்றம் இருந்தால்தான் நிகழும். அஃதாவது, சுழற்சி நிறநிரலைக் கொடுப்பதற்கு, மூலக்கூறு மின்முனை உடையதாக இருத்தல் வேண்டும். H_2, N_2, Cl_2 போன்ற மூலக்கூறுகள் மின்முனையற்றவை. எனவே, நிறநிரல், சுழற்சிப் பட்டையற்றது. இந் நிபந்தனை அதிர்வுக் குவான்ட்டம் மட்ட மாற்றங்களுக்கும் பொருந்தும்.

(2) சுழற்சிச் சக்தி மாற்றம், இரண்டு அடுத்தடுத்த மட்டங்களில் மட்டும் நிகழும். அஃதாவது,

$\Delta J = \pm 1,\; J - J' = 1$ ஆனதால் சமன்பாடு,

$\Delta E = BhJ\,(J+1) - Bh\,(J-1)\,J = 2\,BhJ$ என்மாறும். இதில் உயர் குவான்ட்டம் மட்டம் $J = 1, 2, 3$ என இருக்கலாம்; பூஜ்யம் ஆக இருக்க முடியாது. ஏனெனில், J', $(-ve)$ ஆகும்.

$\Delta E = h\nu.$ எனவே, $\nu = 2BJ.$

$J = 1, 2, 3,$ ... எனக்கொண்டால், சுழற்சிப்பட்டையில் உள்ள வரிகளின் அதிர்வு எண்,

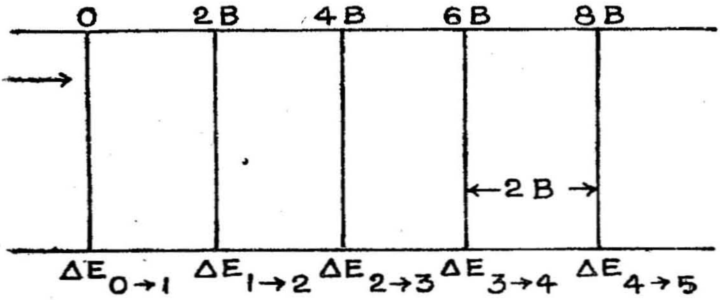
$$\nu_1 \rightarrow 0 = 2B$$
$$\nu_2 \rightarrow 1 = 4B$$
$$\nu_3 \rightarrow 2 = 6B$$
$$\nu_4 \rightarrow 3 = 8B$$

போன்று இருக்கும்.

எனவே, நிறநிரல் வரிகள் சம இடைவெளியுடையவை. இடைவெளி $\Delta\nu = 2B$

அலை எண்களில் வேறுபாடு,

$$\nu' = \frac{\Delta\nu}{C} = \frac{2B}{C}$$



படம் 3–4.

வரிகளின் இச் சம இடைவெளி அமைப்பு, சோதனை மூலம் உறுதி செய்யப்பட்டுள்ளது. B-யின் மதிப்பும் பெறப்பட்டுள்ளது.

இங்ஙனம் ஹைட்ரஜன் குளோரைடுக்கு, இரண்டு அடுத்தடுத்த வரிகளுக்கிடையில் அலைஎண் வேறுபாடு, 20·3 என அறியப்பட்டுள்ளது. அஃதாவது,

$$\Delta\nu' = 20{\cdot}3 \text{ அல்லது } \frac{2h}{8\pi^2 Ic} = 20{\cdot}8$$

எனவே, $I_{HCl} = 2{\cdot}7 \times 10^{-4}$ கிராம் செ.மீ.^{2}.

மேலும் HCl-க்கு $H = 1{\cdot}008$; $Cl = 35{\cdot}46$ N_0, அவொகாட்ரோ எண்

$$\therefore \mu = \frac{m_1 m_2/N_0^2}{(m_1+m_2)/N_0} = \frac{1{\cdot}008 \times 35{\cdot}46}{36{\cdot}468 \times 6{\cdot}023 \times 10^{23}}$$
$$= 1{\cdot}63 \times 10^{-24} \text{ கிராம்}$$

எனவே, பிணைப்புத்தூரம்,

$$r = \sqrt{I/\mu} = \sqrt{2{\cdot}7 \times 10^{-40}/1{\cdot}63 \times 10^{-24}}$$

$$= 1{\cdot}29 \times 10^{-8} \text{ செ.மீ.} = 1{\cdot}29\ \text{Å}$$

இதுதான் பிணைப்பு நீளத்தைத் (தூரத்தை) துல்லியமாக அளக்கும் முறை. எந்த ஒரு மட்டத்திலும், மூலக்கூறின் சுழற்சிச் சக்தியையும், நிலைம உந்தத்தையும் நாம் அறிவோம்.

நுண் அலை நிறநிரலினின்றும் பெற்ற சில பிணைப்பு நீளங்கள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

மூலக்கூறு	$I \times 10^{40}$	r (Å)
HCl	2·65	1·29
HBr	3·31	1·41
HI	4·29	1·60
NO	16·5	1·15
CO	14·5	1·13

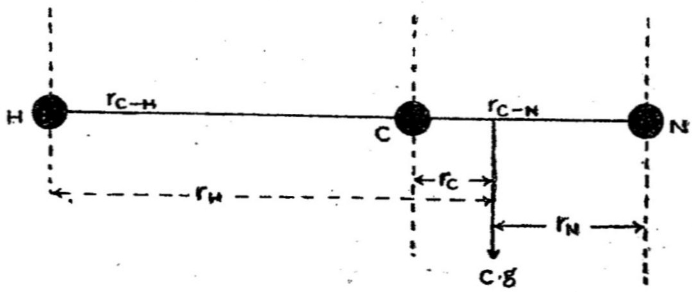
அட்டவணை 3–2.

உயர் குவான்ட்டம் மட்ட சுழற்சியில், சுழல்வேகம் மிக அதிகம். சுழலியின் வளையா, நெகிழாத் தன்மைகள் மாற்றத்துக்கு உள்ளாகின்றன. பிணைப்பு நெகிழ முயல்கிறது. அப்போது சுழற்சிச் சக்தி.

$$E_{rot} = BhJ(J+1) - DhJ^2(J+1)^2$$

எனக் குறிக்கப்படுகிறது.

இதில் D சுமார் $10^{-4}\,B$ மதிப்புடைய ஒரு சிறு மாறிலி. இப்போது நிறநிரல் வரிகள் சரியான சம இடைவெளியுடையவையல்ல (அதுவும் குறிப்பாக உயர் மட்டங்களில்). COS, HCN போன்ற நேர்க்கோட்டில் அமைந்த, மூவணு மின்முனை மூலக்கூறுகள், சுழற்சி மாற்றங்களைந் பொறுத்த அளவில் HCl மூலக்கூறு போன்றே செயல்படுகின்றன. உண்மையில் நுண் அலை உட்கவர் நிறநிறலில் சம இடைவெளி வரிகள் காணப்பட்டன. அவற்றினின்றும் B-யும் I-யும் பெறப்பட்டன.



படம் 3–5.

r_{C-H}, r_{C-N} பிணைப்பு நீளங்களைக் கண்டறிய, உட்கவர் நிறநிரலில் (^1HCN, ^2HCN) ஆகிய இரண்டு ஐசோடோப் மூலக்கூறுகள் ஆய்வு செய்யப்பட்டன. அவை வேறுபட்ட நிலைம உந்தங்களைக் கொடுத்தன.

அவையாவன :

$$^1HCN\text{-க்கு } I_1 = 18{\cdot}9 \times 10^{-40} \text{ கிராம்–செ.மீ}^2.$$

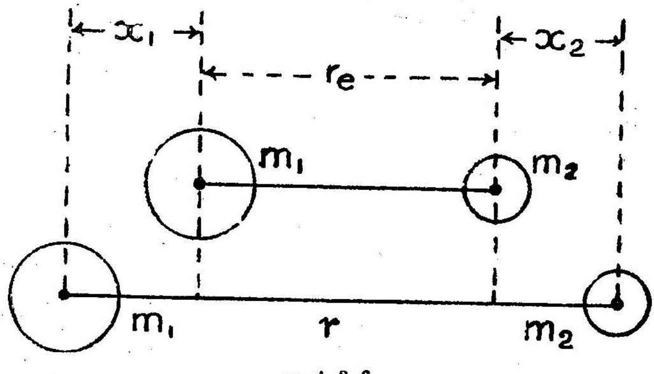
$$^2HCN\text{-க்கு } I_2 = 23{\cdot}2 \times 10^{-40} \text{ கிராம்–செ.மீ.}^2 \text{ஆகும்.}$$

இரண்டு ஐசோடோப்புகளைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளிலும், பிணைப்பின் நீளம் சமமெனக் கொண்டால், r_{C-H}, r_{C-N} ஆகியவற்றை நிலைம உந்தங்களினின்றும் கணக்கிடலாம்.

3-5. அதிர்வு-சுழற்சி நிறநிரல்கள் (Vibration – Rotation spectra)

3-5.1. பொதுவிவரங்கள்

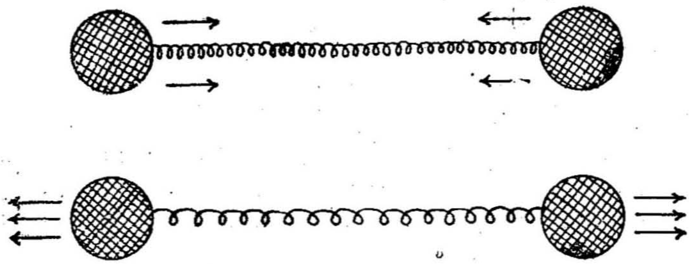
அதிர்வு நிறநிரல்கள் அண்மைப் புறச்சிவப்புப் பகுதியில் உண்டாகின்றன. ஏனெனில், அதிர்வு மாற்றங்களுக்குரிய சக்தி மாற்றம், சுழற்சி மாற்றங்களுக்குரியதைவிட அதிகம். ஓர் ஈரணு மூலக்கூறில், m_1–ம், m_2–ம் எடையுடைய ஈரணுக்கள், A–யும், B–யும் எதிரெதிரே அதிர்வுறுவதாகக் கொள்வோம்.



படம் 3–6.

குறிக்கோள் படுத்தப்பட்ட அதிர்வு, ஓர் அமைப்பில் அணுக்களை இடப்பெயர்ச்சி செய்யப்பட்ட நிலையிலிருந்து பழைய நிலைக்கு மீண்டும் கொண்டுவர விழையும் விசை, அவ் விடப்பெயர்ச்சியின் அளவுக்கு நேர்விகிதத்தில் இருந்தால், அவ்வமைப்பை ஓர் எளிய இசை இயக்க அதிர்வான் (Simple harmonic oscillator) என்கிறோம். ஹூக்கின்விதி எளிய இசை இயக்கம் (Simple harmonic motion) உடையதாகக் கொள்வோம்.

நெகிழ்ந்திருக்கும்போது, இரண்டு அணுக்களுக்கிடையிலுள்ள தூரம் r எனவும், சமநிலை அணு இடைத்தூரம் r_e எனவும் கொள்வோம். அணுக்கள் இரு திசைகளில் x_1-லும், x_2-லும் மாறுகின்றன.



படம் 3-7.

எனவே, $x = r - r_e = -x_1 + x_2$.

ஒவ்வோர் அணுவின் மேலும் உள்ள திருப்பு விசை λ-க்கு நேர் விகிதத்தில் இருக்கும். அஃதாவது,

$$m_1 \frac{d^2x}{dt^2} = kx, \quad m_2 \frac{d^2x}{dt^2} = -kx.$$

இதில் k என்பது விசை மாறிலி (Force constant).

$$\frac{d^2x}{dt^2} = \frac{d^2(x^2-x_1)}{dt^2} = -kx\left(\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right) = -\frac{kx}{\mu}$$

தீர்வு காணின்,

$$x = A \sin\left(t\sqrt{\frac{k}{\mu}} + c\right)$$

இசை இயக்கச் சலனத்துக்குப் பொதுவான சமன்பாடு, $x = A \sin(2\pi\omega t + c)$. இதில் ω அதிர்வின் அதிர்வெண்.

எனவே, $2\pi\omega = \sqrt{k/\mu}$ அல்லது $\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$.

மேலும், திருப்புவிசை, நிலைச்சக்தி V-க்குத் தொடர்புள்ளது. அஃதாவது, $F = -\frac{\partial v}{\partial x}$ அல்லது $V = \frac{1}{2}kx^2$.

அதிர்வுச் சக்தி மட்டங்களை, ஷ்ராடின்ஜர் சமன்பாட்டினின்றும் தீர்மானிக்கலாம். (x திசை அதிர்வு மட்டும் எடுத்துக்கொள்ளப் பட்டது).

$$\Delta^2\psi + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}\left[E - \frac{1}{2}kx^2\right]\psi = 0$$

இச் சமன்பாட்டுக்கு, ஏற்றுக்கொள்ளக்கூடிய தீர்வு,

$$E = \frac{h}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}\left((v+\frac{1}{2}\right) = \left((v+\frac{1}{2}\right)h\omega.$$

இதில் $v = 0, 1, 2, 3$ போன்ற முழு எண் மதிப்புகளை உடையது. இவை அதிர்வுக் குவான்ட்டம் எண்களைக் குறிக்கின்றன. தாழ் மட்டத்திலும் ($v = 0$ ஆக உள்ளபோதும்) மூலக்கூறு $\frac{1}{2}$ $h\omega$–வுக்குச் சமமான அதிர்வுச் சக்தியைக் கொண்டிருக்கும். இதற்கு மீத்தாழ்வுமட்ட ஆற்றல் அல்லது அடிநிலை ஆற்றல் சக்தி (Zero point energy) என்று பெயர்.

புறச்சிவப்பு நிறநிரல்கள், உட்கவர்தலிலேயே அறியப்படுகின்றன. குவான்ட்டம் மட்டம் v–யினின்றும் v'–க்கு நிகழும் அதிர்வு மாற்றத்தில், சக்தி மாற்றம்

$\triangle E = (v' - v)h\omega$ ஆகும்.

மாற்றம் அடுத்தடுத்த குவான்ட்டம் மட்டங்களுக்கு மட்டுமே நிகழும் என நிபந்தனை யிருப்பின் (தெளிந்தெடு கொள்கை–Selection principle)

$\triangle v = v' - v = 1$ அல்லது $\triangle E = h\omega$.

எனவே, $h\nu = h\omega$ அல்லது $\nu = \omega$

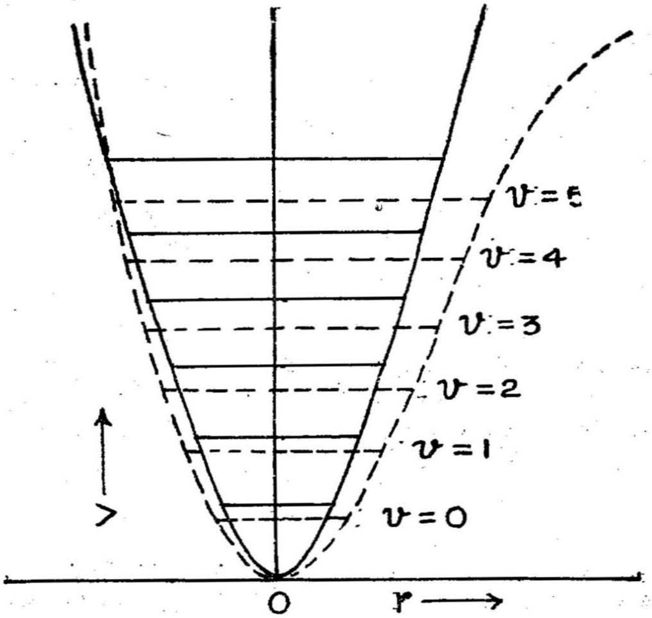
அஃதாவது உட்கவரப்பட்டகதிரின் அதிர்வெண்ணும்(ν–வும்) மூலக்கூறின் அதிர்வின் அடிப்படை அதிர்வெண்ணும் (ω–வும்) ஒன்றேயாகும். அடுத்தடுத்த, (எடுத்துக்காட்டு: $0\rightarrow1$, $2\rightarrow3$, $5\rightarrow6$) இரு மட்டங்களுக்கிடையில் அதிர்வு மாற்றங்கள் நிகழுமேயானல், அண்மைப் புறச்சிவப்பு நிறநிரலில் ஒரே ஒரு நிறநிரல் வரி ($\nu = \omega$) மட்டும் உண்டாகும். ஆனல் புறச்சிவப்பு நிறநிரல் உள் அமைப்புகளைக் கொண்ட பல பட்டைகளை உடையது. இதனைப் புரிந்துகொள்ள, மேலும் இரண்டு இன்றியமையா உண்மைகளைக் கணக்கில் எடுத்துக்கொள்ளல் வேண்டும்.

(1) ஈரணு மூலக்கூறுகள், அவற்றின் மிகத்தாழ்வு அதிர்வு மட்டங்களில் மட்டுமே, பெருமளவு, எளிய இசை இயக்க அதிர்வான்களாகச் செயல்படுகின்றன. உயர் குவான்ட்டம் மட்டங்களில், இதினின்றும் மாறுபடுகின்றன. எனவே, அதிர்வுகள் எளிய இசை இயக்கமற்றவை யாகின்றன. எனவே, அதிர்வுச் சக்தியைப் பின்வருமாறு குறித்தல் வேண்டும்.

$$E_{vib} = \left(v+\frac{1}{2}\right)h\omega - \left(v+\frac{1}{2}\right)^2 h\omega x$$

இதில் *x* இசை இயக்கமற்ற தன்மை மாறிலி (Anharmonicity constant). இதன் மதிப்பு மிகச் சிறியது.

இசை இயக்க அதிர்வினின்றும் மாறுபட்ட இச் சிறு மாறு பாட்டை வரைபடத்தின் மூலம்



படம் 3–8.

குறிக்கலாம். இதில் உண்மையாகக் காணப்படும் நிலைச்சக்தி வரைகோடுகளுக்கும், எளிய இசை இயக்க அதிர்வான் எனக் கொண்டு கணக்கிடப் பட்ட அதிர்வுச் சக்திக்கும் உள்ள தொடர்பு விளக்கப்பட்டுள்ளது. சக்திகளின் மதிப்பு அணு இடைத்தூரங்களுக்கு எதிரே வைத்து வரையப்பட்டுள்ளன. கணிக்கப்பட்ட (கொள்கை–Theoretical) வரைகோடு, உண்மை யான பேராபோலா (Parabola). ஆனுல் காணப்பட்ட அளவி னின்றும் வரையப்பட்டது. தாழ் குவான்ட்டம் மட்டங்களில் மட்டும் அவ்வாறு உள்ளது.

இசை இயக்கமற்ற தன்மையினுல், அதிர்வு மாற்றங்கள், அடுத்தடுத்த மட்டங்களில் மட்டுமின்றி, வெவ்வேறு மட்டங் களுக்கிடையேயும் நிகழும். எனவே, $\Delta v = v' - v = 2, 3$ போன்றும் இருக்கலாம்.

எனவே,

$$\Delta E = (v'-v)h\omega - (v'-v)(v'+v+1)h\omega x$$

ஆகிய சமன்பாட்டினின்று வெவ்வேறு மாற்றங்களுக்குரிய வரிகளின் அதிர்வெண்களைப் பின்வருமாறு குறிக்கலாம்.

மாற்ற மட்டங்கள்	சக்தி மாற்றங்கள்	அதிர்வெண்கள்
$v=0 \rightarrow v'=1$	$\Delta E=h\nu_{0\rightarrow 1} = h\omega(1-2x)$	$\nu_{1\rightarrow 0} = (1-2x)\omega$
$v=0 \rightarrow v'=2$	$\Delta E=h\nu_{0\rightarrow 2} = 2h\omega(1-3x)$	$\nu_{2\rightarrow 0} = (1-3x)2\omega$
$v=0 \rightarrow v'=3$	$\Delta E=h\nu_{0\rightarrow 3} = 3h\omega(1-4x)$	$\nu_{3\rightarrow 0} = (1-4x)3\omega$
$v=1 \rightarrow v'=2$	$\Delta E=h\nu_{1\rightarrow 2} = h\omega(1-4x)$	$\nu_{1\rightarrow 2} = (1-4x)\omega$

ஒவ்வோர் அதிர்வு மாற்றமும், மேற்காட்டியவாறு அதிர்வெண்களைக் கொண்ட தனி வரியைக் கொண்டிருக்கும். இது மட்டும் போதாது. மேலும் அதிக மடங்கு வரிகளின் அதிகரிப்பை விளக்க வேறொன்றையும் காணல் வேண்டும். அஃதாவது,

(2) சுழற்சியைப் பாதிக்காமல், தூய அதிர்வு மாற்றம் நிகழாது. எனவே, அதிர்வில் மாற்றம், பெரும்பாலும் சுழற்சி மாற்றத்தை உள்ளடக்கியே நிகழ்கிறது. அல்லது சுழற்சிச் சக்தி மாற்றம், அதிர்வுச் சக்தி மாற்றத்தில் மேற்பொருந்துகிறது (Superimposed). எனவே, இவ்விரு மாற்றங்களின் கூட்டுத் தொகையே ஏற்பட்ட மொத்தச் சக்தி மாற்றமாகும்.

அஃதாவது, $\Delta E = \Delta E_{vib} + \Delta E_{rot}$

அதிர்வு மாற்றம் $v = 0$-விலிருந்து $v = 1$-க்கு நிகழ்வதாகக் கொண்டால் பின்வரும் சமன்பாடுகளை,

$\Delta E = h\omega(1-2x) \pm 2BhJ$ எனப் பெறலாம்.

சுழற்சிச் சக்தி எப்போதும் தேர்ந்தெடு நிபந்தனைக்குட்படுவதால் $\Delta J \pm 1$ ஆகும். அஃதாவது J ஓர் அலகுதான் கூடவோ, குறையவோ செய்யும்.

$\Delta v = 1,\ \Delta J = 1,\ \ \Delta J = -1$ ஆவதால்

$$\Delta E = h\nu_{0\rightarrow1} + 2BhJ$$

$$\Delta E = h\nu_{0\rightarrow1} - 2BhJ$$

$J = 1, 2, 3$ போன்று வைத்துக்கொண்டால், நிறநிரல் வரிகளின் அதிர்வெண்கள் பின்வருமாறு இருக்கும்.

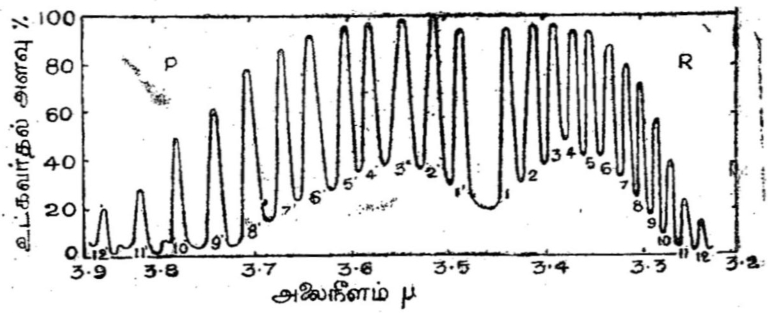
R–கிளை	*P*–கிளை
$\nu_R = \nu_{0\rightarrow1} + 2B$	$\nu_p = \nu_{0\rightarrow1} - 2B$
$\nu'_R = \nu_{0\rightarrow1} + 4B$	$\nu'_p = \nu_{0\rightarrow1} - 4B$
$\nu''_R = \nu_{0\rightarrow1} + 6B$	$\nu''_p = \nu_{0\rightarrow1} - 6B$
$\nu'''_R = \nu_{0\rightarrow1} + 8B$	$\nu'''_p = \nu_{0\rightarrow1} - 8B$

ஒவ்வோர் அதிர்வு மாற்றத்துக்கும், இரு தொகுதிகள் (Sets) சம இடைவெளி வரிகள், நிறநிரலில் காணப்படும் என்பதை இதனின்றும் நாம் முன் கூட்டியே அறியலாம். ஒரு தொகுதி *R* கிளை எனப்படும். இதில் அதிர்வெண்கள் சீராக $2B$ மதிப்பு உயர்ந்து கொண்டே போகும். மற்றொரு குழு *P* கிளை எனப்படும். இதில் அதிர்வெண்கள் சீராக $2B$ மதிப்புக் குறைந்து கொண்டே போகும். $\nu_{1\rightarrow0}$ தூய அதிர்வாதலின், அதற்கு வரிகள் காணப்படமாட்டா ($\Delta J = 0$). *R* கிளையின் முதல் வரிக்கும், *P* கிளையின் முதல் வரிக்கும் உள்ள இடைவெளி.

$$\Delta\nu = (\nu_{0\rightarrow1} + 2B) - (\nu_{0\rightarrow1} - 2B) = 4B$$

மற்ற வரிகள், இடைவெளியால் பிரிக்கப்பட்டிருக்கின்றன. திறப்பட்டையின் மத்தியில், ஒரு பெரிய இடைவெளி (Gap) இருக்கும். வரிகளே காணப்படாத இவ் விடைவெளியின் மையம் $\nu_{1\rightarrow0}$–வுக்கான தூய அதிர்விறல் ஆகும். எனவே, மையத்தைக் காண்பதன் மூலம் $\nu_{1\rightarrow0}$, B ஆகிய இரண்டின்

மதிப்புகளையும் அறியலாம். இசை இயக்கமற்ற உறவுகளைப் பயன்படுத்தினால் x-ஐயும் கண்டறியலாம். சோதனை மதிப்புகள் இவ்வுண்மைகளை உறுதிப்படுத்துகின்றன.



படம் 3–9

அதிர்வு மாற்றங்கள் $v = 0 \ldots v = 3$-க்குப் போன்று நிகழ்ந்தாலும் இதே மாதிரி மதிப்புகளை நாம் பெறலாம்.

$\Delta v = 1$-க்குரிய நிறநிரல்கள் அடிப்படைப் பட்டைகள் (Fundamental bands) எனவும் (தெளிவானவை), $\Delta v = 2, 3$, போன்று உடைய மற்றவற்றை (மங்கியவற்றை) மேற்பட்டைகள் (Overtones) உண்டாவதை இங்ஙனம் விளக்கலாம். அடிப்படை, மற்றும் மேற்பட்டைகளின் தொடக்கங்களின் அதிர்வெண்களின் (ν_0) பின் வரும் விகிதங்களைக் கொண்டிருக்கும்.

$$\nu_{1\to0} : \nu_{2\to0} ; \nu_{3\to0} = (1 - 2x)\omega : (1 - 3x)\, 2\omega$$

(x மிகச்சிறியதாயின்)

$$: (1-4x)\, 3\omega = 1 : 2 : 3$$

HCl-க்குரிய சோதனை மதிப்புகள், எதிர்பார்த்த விகிதத்தை உறுதிப்படுத்துகின்றன.

$\Delta\nu_{HCl}$	$0 \to 1$	$0 \to 2$	$0 \to 3$
$\nu_{(cm)} - 1$	2886	5668	8347

எனவே, அடிப்படை அதிர்வெண்ணின் மதிப்பு,

$$\omega = \nu_{1\to0} = 2886 \times 2{\cdot}99 \times 10^{10} = 8{\cdot}64 \times 10^{13}$$

(நொடிக்கு)

(நெகழ்விலாத் தன்மை எடுத்துக் கொள்ளப்படவில்லை. அதிர்வு மாற்றத்தின்போது, நிலைம உந்த மாற்றமும் I நிகழும். இவை மேலும் நுண்ணிய திருத்தங்கள்).

3-5·2. விசை மாறிலியும், அதிர்வு வீச்சும் (Force constant and Amplitude of vibration)

சமன்பாட்டில் $\omega = \frac{1}{2\pi}\sqrt{\frac{k}{\mu}}$ என அறிந்தோம்.

எனவே, $k = 4\pi^2\mu\omega^2$

அதிர்வின் அடிப்படை அதிர்வெண் ω–வின் மதிப்பை அடிப்படை உட்கவர் பட்டையின் மையத்திலிருந்து அறியலாம். $v = 0$–விலிருந்து $v' = 1$ ஆகும் இடமே மையம். எனவே திருப்பு விசையின் அளவாகிய விசை மாறிலியை (மூலக்கூறுகள் சமநிலைக்கு ஈர்க்கப்படும் அளவைக் காட்டுவது) அறியலாம்.

பயிற்சிகள்

(1) கார்பன் மானாக்சைடுக்குரிய அடிப்படை மையத்தின் அலை எண் 2140செ.மீ$^{-1}$. அதற்குரிய அதிர்வு எண்ணைக் கணக்கிடுக. அதனின்றும் விசை மாறிலியைக் கணக்கிடுக ($\mu_{co} = 1{\cdot}14 \times 10^{-23}$).

(2) தாழ்மட்டத்தில் (Ground state) $v = 0$ ஆக இருக்கும் போது, அதற்குரிய அதிர்வின் வீச்சைக் கணக்கிடுக. $h = 6{\cdot}6 \times 10^{-27}$ எர்க்–வினாடிகள்.)

(3) HCl–ன் புறச்சிவப்பு நிறநிரலின், அடிப்பட்டை மையத்துக்குரிய ($v_{0\to1}$) அதிர்வுஎண் $v = 8{\cdot}66 \times 10^{13}$ வினாடிக்கு. $\mu = 1{\cdot}63 \times 10^{-24}$ கிராம்கள். இதனின்றும் விசை மாறிலியையும், அலைவுக்குரிய வீச்சையும் கணக்கிடுக.

(4) $^{12}C\,^{16}H$க்குரிய மைக்ரோ அலை உட்கவர் பட்டையின் தாழ்மட்ட $J = 0 \to J = 1$ வரியின் தோற்றம் 3·84235 செ.மீ$^{-1}$–ல் காணப்பட்டது. ஆனால் $^{13}C\,^{16}H$–க்குரியது 3·67337 செ.மீ$^{-1}$–ல் காணப்பட்டது. ^{12}C–யின் ஒப்பணு எடை 12·0000, ^{16}O–வின் ஒப்பணு எடை 15·9949.

(அ) $^{12}C^{16}H$ மூலக்கூறின் பிணைப்பு நீளத்தையும்,

(ஆ) ^{13}C–யின் ஒப்பணு எடையையும் கணக்கிடுக.

எடுத்துக்காட்டுகள் :

பிணைப்பு	$K \times 10^{-5}$ டைன்கள்/செமீ
C−C	4·6
C=C	9·5
C≡C	15·8
C−O	4·9
C=O	12·3
C≡O	18·6
H−Cl	4·8
H−Br	4·1
H−I	3·2
H−O	7·8 (H_2O)
C−H	5·9 (C_2H_2)
C−Cl	3·4 (CH_3Cl)

அட்டவணை 3–3.

3-5·3. ஐசோடப் விளைவு (Isotop effect)

ஒரே தனிமத்தின் இரு வேறு ஐசோடோப்புகளைக் கொண்ட மூலக்கூறுகளின் ε(எடுத்துக்காட்டு HCl, DCl) நிறநிரல்கள் வெவ்வேறு மாதிரி இருக்கும். இஃது எதிர்பார்த்ததுதான். ஏனெனில் அணுக்களின் எடைகள் வெவ்வேறு. எனவே, விளைவு எடையும்/எடைகளும், அதிர்வின் அதிர்வெண்களும், சுழற்சியின் அதிர்வெண்களும் வெவ்வேறானவை. அணு இடைத்தூரமும், விசை மாறிலியும், வெளிவட்டப் பாதை எலக்ட்ரான்களைப் பொறுத்தவை. அவை மாரு. இரண்டு ஐசோடோப் வகை மூலக்கூறுகளையும் *I*, *II* எனும் தொங்கல்களால் (Suffix) குறித்தால்,

$$k = 4\pi^2 \omega^2{}_I \mu_I, \quad k = 4\pi^2 \omega^2{}_{II} \mu_{II}$$ ஆகும்.

எனவே,

$$\frac{\omega^2{}_I}{\omega^2{}_{II}} = \frac{\mu_{II}}{\mu_I} = \rho^2$$

எடை குறைந்த ஐசோடோப்புகளின் அதிர்வு அதிர்வெண், எடை மிகுந்தவற்றின் அதிர்வு அதிர்வெண்ணைவிட அதிகமாகும். எளிதாக இருப்பதற்காக, ஒவ்வொரு வகையும், இசை இயக்க அதிர்வு எனக் கொண்டால், இரு வகைகளின் சக்தி மட்டங்களும்,

$$E_I = h\omega_I\left(v + \frac{1}{2}\right) \pm 2BhJ.$$

$$E_{II} = h\omega_{II}\left(v + \frac{1}{2}\right) \pm 2B'hJ.$$

அஃதாவது,

$$\nu_I = \omega_I \pm 2BJ,$$
$$\nu_{II} = \omega_{II} \pm 2B'J.$$

ஏனெனில், அதிர்வு மட்டத்தின் அதே மாற்றத்துக்கு $\triangle v = 1$. நிலைம உந்தம் I வெவ்வேறாக இருக்கும். எனவே B–யின் மதிப்பு மாறும். இதனால் இருவகை மூலக்கூறுகளும், மேற்பொருந்திய இரு பட்டைகளைக் கொடுக்கும். அவற்றின் தொடக்கம் (தோன்றுமிடம்) ஒன்றினின்றொன்று சிறிது விலகியிருக்கும். நுண்அமைப்பு வரிகள் இரட்டைகளாக (இரண்டிரண்டாக – Diplets) காணப்படும். இவ்விரட்டை வரிகள் சோதனை மூலம் உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. வரிகளில் ஐசோடோப் விலக்கம் (Shift) அளக்கப்பட்டுள்ளது. எனவே, சமன்பாடு (41)–னின்றும் $H^{35}Cl$, $H^{37}Cl$ ஆகியவற்றிற்கு,

$$\frac{\nu_I}{\nu_{II}} = \sqrt{\rho} \quad \text{அல்லது} \quad \frac{\triangle\nu}{\nu_{II}} = 1 - \sqrt{\rho} = 1 - \sqrt{\mu_{II}/\mu_I}$$
$$= 7 \times 10^{-4}$$

$H^{35}Cl$–க்குரிய நிறநிரல் அளவுகளால், λ–வை அறிந்து, விலக்கம் $\delta\lambda$ கணக்கிடப்பட்டது. அதன் மதிப்பு 26·6 $\mathring{A}$ ஆகும். லூயி, ரெண்டால் (Louis and Rendal) ஆகியோரின் சோதனை மதிப்பு $\delta\lambda = 25 \pm 2\mathring{A}$ ஆகும்.

3-6. நிலைச்சக்தி வரைகோடுகள் (Potential energy curves)

ஓர் ஈரணு மூலக்கூறில், இரண்டு அணுக்கள், எதிரெதிராக அதிர்ந்தால், நிலைச்சக்தி, (E_v) இடப்பெயர்ச்சி (x) உடன் மாறுகிறது. இசை இயக்க அதிர்வுக்கு,

$$x = A \sin (2\pi\omega t + c)$$

விசை மாறிலி,

$$k = 4\pi^2\omega^2\mu$$

எனவே, அதிர்வுச் சக்தி = சலனச் சக்தி + நிலைச் சக்தி

$$= \frac{1}{2}\mu\left(\frac{\partial x}{\partial t}\right)^2 + \frac{1}{2}kx^2$$

$$= \frac{1}{2}\mu 4\pi^2\omega^2 A^2\cos^2(2\pi\omega t + c)$$

$$+ \frac{1}{2}4\pi^2\omega^2\mu A^2\sin^2(2\pi\omega t + c)$$

$$= 2\pi^2\omega^2 A^2\mu \text{ (மாறிலி).}$$

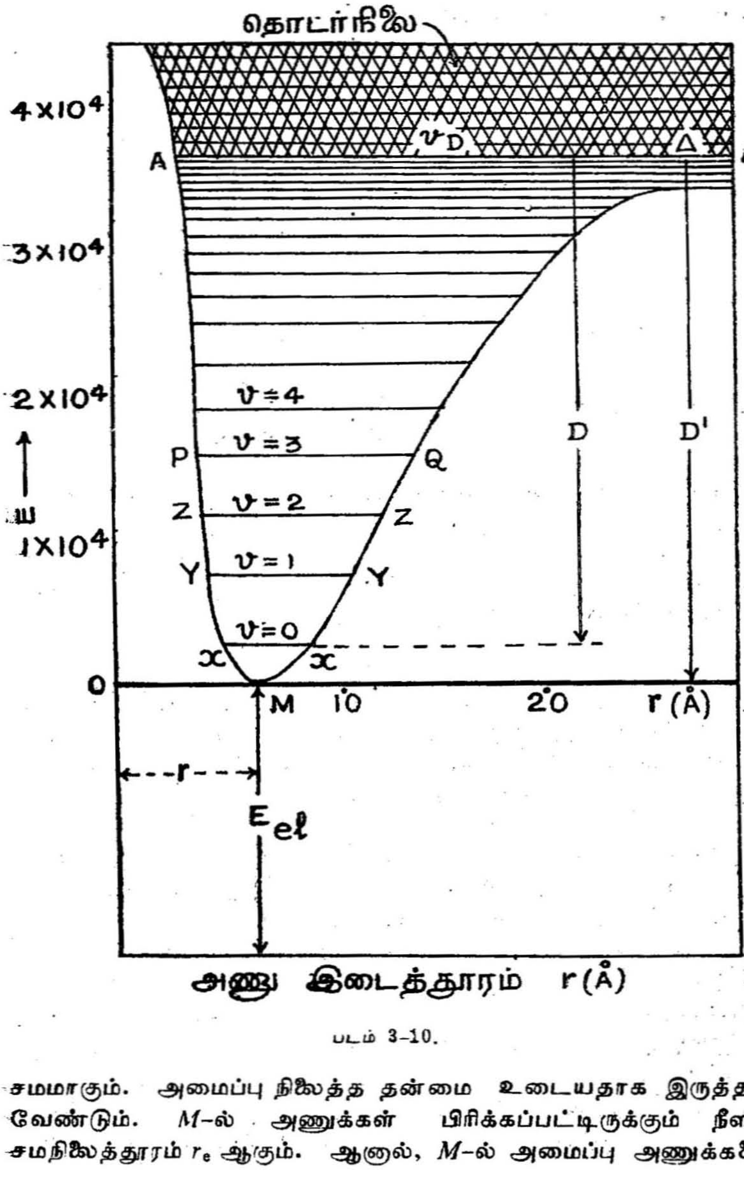
எனவே, ஓர் இசை இயக்க அதிர்வானுக்கு, நிலை ஆற்றலை அணு இடைத் தூரத்துக்கு எதிரே வைத்து வரைபடம் வரைந்தால், அஃது ஒரு 'பேராபோலா' வாக இருத்தல் வேண்டும். அதிர்வுகளின் குவான்ட்டம் மட்டங்கள் சம இடைவெளி விட்டு அமைந்தவை.

$$\Delta_{vib} = h\omega$$

ஆனால், இசை இயக்கமற்ற தன்மையினால் நிலை ஆற்றல் வரைபடம் படத்தில் (படம் 3–10, பின்பக்கம் பார்க்க) காட்டியவாறு உள்ளது. இதில் தாழ்குவான்ட்டம் மட்டங்களில் மட்டும் ஏறக்குறைய பேராபோலா வடிவம் உள்ளது.

வரைபடத்தின் மூலம், இரண்டு அணுக்கள், குறிப்பிடத்தக்க அளவு தூரத்திலிருக்கும்போது, அணுக்களுக்கிடையில், இடையீடு (Interaction) தள்ளத் தக்கது என அறிகிறோம். இரண்டு அணுக்களை நெருக்கமாகக் கொணர்ந்தால், அவற்றிற்கிடையில் ஈர்ப்பு ஆற்றல் தோன்றி, நிலை ஆற்றல் குறையத் தொடங்கும். அணுக்களுக்கிடையில் விலக்க விசை (Repulsion) இல்லாமலிருந்திருந்தால், இறுதியில் அவை ஒன்றுடனொன்று, இரண்டறக் கலந்திருக்கும். ஆனால், அணு இடைத்தூரம் குறையக் குறைய, இவ்விலக்க விசை அதிகரித்துக் கொண்டே வருகிறது. இவ்விரு விசைகளும் சமநிலைக்கு வரும்வரை இது

நிகழும். பயனுக, நிலை ஆற்றல் ஓர் அடிமட்டம் அல்லது மீக் குறைவுமட்டம் (Minimum) வரை செல்லும். பின்னர் அதிகரித்துக் கொண்டே செல்லும். *M*–ல் ஈர்ப்பு விசையும், விலக்க விசையும்



படம் 3–10.

சமமாகும். அமைப்பு நிலைத்த தன்மை உடையதாக இருத்தல் வேண்டும். *M*–ல் அணுக்கள் பிரிக்கப்பட்டிருக்கும் நீளம் சமநிலைத்தூரம் r_e ஆகும். ஆனல், *M*–ல் அமைப்பு அணுக்களை

நெருக்கமாகக் கொண்டு வருமளவுக்குப் போதுமான இயக்க ஆற்றலை உடையது. இஃது இயக்க ஆற்றல் (E_k) பூஜ்யமாகும் வரை நிகழும். அப்போது மொத்த ஆற்றலும் நிலை ஆற்றலாகும். இப்போது அணுக்கள், பின்னோக்கி நகரும் (Recede) அணுப் பிரிவு அதிகரித்துக் கொண்டே போய், சமநிலை அடைந்து, மற்ற எல்லைக் கோட்டை அடையும். அப்போது, மீண்டும் சலன ஆற்றல் பூஜ்யமாகும். எனவே, PQ எனும் ஓர் அலைவுக்கும், படுகைக் கோடு PQ வழியாக அணு இடைத்தூரம் மாறும்போது, நிலை ஆற்றல் PMQ வழியாக மாறுகிறது. வரை படத்தின் தன்மையினின்றும், மூலக்கூறை அழுத்துவதற்குள்ள தடை, அதனை விரிவு படுத்த உள்ள தடையைவிட அதிகம் என அறியலாம். r அதிகரிக்கும்போது, வரைபடம் கிடைத் தன்மையைப் (Asymptotic nature) $r_{\to\infty}$ பெறுகிறது. இதனின்றும், அணு இடைத்தூரம் போதுமான அளவு அதிகமாக இருந்தால், மூலக்கூறு அணுக்களாகப் பிரிகையுறும் என அறியலாம்.

ஓர் ஈரணு மூலக்கூறின் மொத்த ஆற்றல் நான்கு வெவ் வேறு வகை ஆற்றல்களால் ஆனது. அவையாவன.

(1) எலக்ட்ரானிக் அல்லது எலக்ட்ரான் மட்ட ஆற்றல் (Electronic E_{el})

(2) அதிர்வு (E_{vib})

(3) சுழற்சி (E_{rot})

(4) திசை இயக்கம் (E_{tr})

எனவே, $E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot} + E_{tr}$.

தனிச் சூன்ய வெப்பநிலையில் ($T = 0$) E_{rot}–ம், E_{tr}–ம் மறைந்து விடும்.

எனவே, $E = E_{el} + E_{vib}$

நிலை ஆற்றல் வரைபடத்தின் குறைவுப் புள்ளி M, எலக்ட்ரான் மட்ட ஆற்றலை மட்டும் குறிக்கிறது. கீழ்மட்டத்தில் (Ground state) $x—x$, அதிர்வு ஆற்றல் $= \frac{1}{2} h\omega_0$ ஆகும்.

எனவே, தாழ்மட்டத்தில் அமைப்பின் உண்மையான ஆற்றல்,

$$E = E_{el} + \frac{1}{2} h\omega_0$$

ஒரு குறிப்பிட்ட எலக்ட்ரான் மட்டத்தில் அதிர்வு ஆற்றலை மட்டுமே நாம் அறிகிறோம். ஏனெனில், E_{el} ஒரு மாறிலி. எனவே, ஆற்றல்மட்டம் M–ஐப் பூஜ்யம் எனக் கொள்ளலாம்.

அதிர்வுக் குவான்ட்டம் எண் $y-y$, $z-z$ எனும் படுகைக் கோடுகளின் வழியே உயரும்போது, ஆற்றல் மட்டங்களும் உயர்வு பெறுகின்றன.

$x-x$. $y-y$ போன்ற படுகைக் கோடுகளுக்கிடைத்தூரம், அடுத்தடுத்த குவான்ட்டம் மட்டங்களுக்கிடையில் உள்ள ஆற்றல் வேறுபாடுகளைப் பொறுத்தது. இசை இயக்கமற்ற தன்மைக்குக் குவான்ட்டம் v உயர, உயர இடைவெளிகள் குறைந்து விடுகின்றன. இறுதியாக மட்டம் $A-A$-ஐ அடையும் போது, மூலக்கூறு ஈரணுக்களாகப் பிரிகையுறுமளவிற்கு, அதிர்வுகள் கிளர்ச்சியடைகின்றன (Violent). அதிர்வு ஆற்றல் ஈரணுக்களின் இயங்கு ஆற்றலாக மாறுகிறது. திசை இயக்கம், இயக்க ஆற்றல் மட்டங்கள் மிக் நெருக்கமாக இருப்பதால், வரி நிறநிரல் உண்டாவதற்கு ஏது இல்லை. மாறாக ஒரு தொடர் நிறநிரல் (Continuous spectrum) உண்டாகிறது.

தாழ்மட்டம் $x-x$-ன் ஆற்றலுக்கும், பிரிகையுறு மட்டம் $A-A$-யின் ஆற்றலுக்கும் உள்ள வேறுபாடு பிணைப்புகளை உடைத்து, மூலக்கூறினைப் பிரிகையுறச் செய்யத் தேவையான ஆற்றலாகும். இதுவே நிறநிரல் பிரிகையுறு ஆற்றல் (Dissociation energy) D ஆகும். அடிமட்டம் M-ன் ஆற்றலுக்கும் கிடை மட்டம் (Asymptote) $A-A$-யிக்கும் உள்ள ஆற்றல் வேறுபாடு D' எனக் குறிக்கப்படுகின்றது. இதன் மதிப்புப் பிரிகையுறு ஆற்றலைவிட $\frac{1}{2}h\omega$ அதிகமாகும். எனவே,

$$D' = D + \frac{1}{2}h\omega$$

நிலை ஆற்றல் வரைபடத்துக்கு, மோர்ஸால் (Morse) கொடுக்கப்பட்ட தொடர்பு,

$$E_v = D\left[1-e^{-a(r-r_e)}\right]^2$$

இதில், r குறிப்பிட்ட இடத்தில் அணு இடைத்தூரம்
r_e சமநிலை அணு இடைத்தூரம்
a மூலக்கூறுக்குரிய ஒரு மாறிலி.

இச் சமன்பாடு சரியானதே. ஏனெனில்,

$$\frac{dE_v}{dr} = 2Da\left[1-e^{-a(r-r_e)}\right]\left[e^{-a(r-r_e)}\right]$$

இதனின்றும் (1) குறைப்புள்ளியில் $\frac{dEv}{dv} = 0$

எனவே, $e^{-a(r-r_e)} = 1$. அஃதாவது $r = r_e$

எனவே, குறைப்புள்ளி சமநிலைத் தூரத்தில் காணப்படும்.

மேலும், (2) $r = r_e$ ஆயின் $E_v = 0$

(3) $r = \infty$ ஆயின் $E_v = D(1-0)^2 = D$

பிரிகையுறு ஆற்றல்.

இவையனைத்தும் வரைபடத்தின் தன்மையினின்றும் உறுதி செய்யப்படுகின்றன.

அதிர்வு நிறநிரலைத் தொடர்நிலைவரை அறிந்தால், பிரிகை ஆற்றல் D–யைத் தீர்மானிப்பது இயலும். ஆனால் தொடர்நிலை வரை அறிதல் இயலாது. பர்ஜ் (Birge), ஸ்பானர் (Sponer) ஆகியோர் D–ஐக் கண்டறிய ஒரு முறையைக் கொடுத்தனர். இஃது இரண்டு அடுத்தடுத்த குவான்ட்டம் மட்டங்களின் சக்தி வேறுபாட்டினின்றும் பெறப்படுகிறது.

$E_{vib} = \left(v + \frac{1}{2}\right)h\omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\omega x$ என நாம் அறிவோம்.

எனவே, $\frac{dE_{vib}}{dv} = h\omega - 2h\omega x\left(v + \frac{1}{2}\right)$

கிடைமட்டம் $A-A$–யில் இரண்டு குவான்ட்டம் மட்டங்களும் ஒன்று சேர்கின்றன (Coalesce).

அஃதாவது, $\frac{dE}{dv} = 0$

இக் குவான்ட்டம் மட்டத்தை v_0 எனக் குறித்தால்,

$$2h\omega x\left((v_0 + \frac{1}{2}\right) = h\omega$$

அல்லது $\left(v_0 + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2x}$

எனவே, பிரிகையுறும் குவான்ட்டம் மட்டத்தில்

$$E_0 = D' = \left(v_0 + \frac{1}{2}\right)h\omega - \left(v_0 + \frac{1}{2}\right)^2 h\omega x$$

$$= \frac{h\omega}{2x} - h\omega x \frac{1}{4x^2} = \frac{h\omega}{4x}$$

எனவே, பிரிகையுறு வெப்பம்,

$$D = D' - \frac{1}{2}h\omega = \frac{h\omega}{4x} - \frac{1}{2}h\omega$$

நிறநிரலினின்றும் ω, x ஆகியவற்றைக் கண்டறிந்தால் D–யைப் பெறலாம். குறைந்த குவான்ட்டம் மட்டங்களில் இசை இயக்கத்தன்மை முழுமை பெற்ற நிலையில்,

$$E_v = D\left[1 - 1 + \frac{a(r - r_e)}{\underline{|1}} - \frac{a^2(r - r_e)^2}{\underline{|2}} + \dots\right]^2$$

$$= Da^2(r - r_e)^2$$

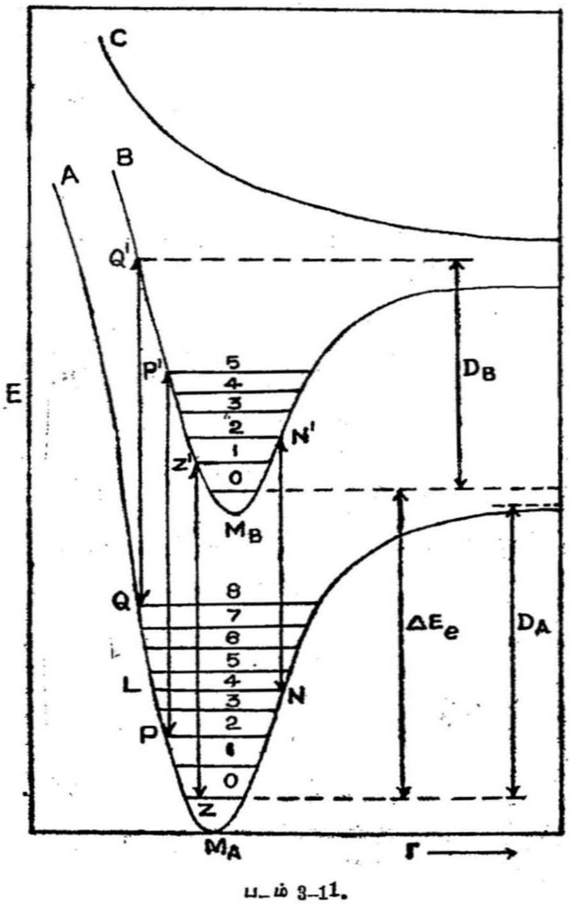
ஆனால் $E_v = \frac{1}{2}kx^2 = \frac{1}{2}4\pi^2\omega^2\mu(r - r_e)^2$

இரண்டையும் ஒப்பு நோக்க, $Da^2 = 2\pi^2\omega^2\mu$

எனவே, $a = \pi\omega\sqrt{\frac{2\mu}{D}}$

இவ்வாறு மாறிலி a-யையும் பெறலாம்.

ஒரு மூலக்கூறின், ஒவ்வோர் எலக்ட்ரான் மட்டத்துக்கும், வெவ்வேறு தனித்தனி, நிலைச்சக்தி வரைபடங்கள் உள்ளன.



படம் 3–11.

மூலக்கூறின் எலக்ட்ரான் சக்தி அதிகமாக இருந்தால், நிலைச் சக்தியும் அதிகமாகும். இரண்டு எலக்ட்ரான் நிலைகளுக்கான

நிலைச்சக்தியும் நிலைச்சக்தி வரைபடங்களில் காட்டப்பட்டுள்ளன. ஒன்று சாதாரண நிலை *A*. மற்றொன்று கிளர்வுற்ற நிலை *B*. ஒவ்வொன்றிலும், முறையே அவற்றின் அதிர்வு மட்டங்களும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. இரு நிலைகள் *A*, *B* ஆகியவற்றின் பூஜ்ய அதிர்வு மட்டங்களின் செங்குத்துத்தூரம், எலக்ட்ரானின் இவ்விரு நிலைகளின் சக்தி வேறுபாட்டைக் (ΔE_{el}) கொடுக்கிறது. இவ்விரு நிலைகளின் சமநிலை அணு இடைத்தூரங்கள் (r_e) வெவ்வேருகும்.

உயர் எலக்ட்ரான் மட்டங்களில் பிரிகையுறத் தேவையான சக்தி D_B குறைவு. எனவே, நிலைச்சக்தி வரைபடத்தின் குழிந்த பகுதி, எலக்ட்ரான் மட்டம் உயரும்போது, குறைந்து கொண்டே போகும். போதுமான அளவு, அதிக எலக்ட்ரான் மட்டத்தில் நிலைச்சக்தி வரைபடம், குறைப்புள்ளி யற்ற *C* போன்ற அமைப்பைப் பெறுகிறது. இந் நிலையில் நுண்வரி அமைப்புடைய அதிர்வு, சுழற்சிப்பட்டைகள் தோன்றுவதில்லை. இந் நிலையை அடையும் மூலக்கூறுகள் பிரிகையுறுகின்றன.

ஓர் எலக்ட்ரான், கிளர்வின்போது ஃப்ரேங்க்–காண்டன் (Franck–Condon) கொள்கைக்கான நிபந்தனைகளுக்கு உட்படுகின்றது. இக் கொள்கையின்படி, எலக்ட்ரான் சக்தி மட்ட மாற்றம் நிகழும்போது, அணு இடைத்தூரம் மாறுவதில்லை. [எலக்ட்ரான்களின் சலனம், உட்கருக்களின் சலனத்தைவிட அதிகமாதலால் இவ்வாறு நிகழ்கிறது. எலக்ட்ரான் மட்ட மாற்றம் 10^{-16} விஞடி நேரத்தில் நிகழ்கிறது. ஆனுல், அதிர்வு நேரம் 10^{-13} விஞடிகள் ஆகும்]. எனவே, எலக்ட்ரான் மட்ட மாற்றத்தைச் செங்குத்துக் கோடுகளால் (*PP′*, *NN′*, *QQ′*) போன்றவற்ருல் நிலைச்சக்தி வரைபடத்தில் குறிக்கலாம்.

மேலும், அணுக்கள் அவற்றின் தாழ் மட்டங்களில் இருக்கும்போது, ஒரே எல்லைகளில் (Extremities) மட்டுமே எலக்ட்ரான் மட்டமாற்றம் நிகழும். (எடுத்துக்காட்டு: *P*, *L*, *Q*, *N*. போன்றவற்றில்). மூலக்கூறு, பூஜ்ய அதிர்வு மட்டத்திலிருக்கும்போது மட்டும் (அறை வெப்பநிலையில்), எலக்ட்ரான் மட்ட மாற்றம் மூலக்கூறு சமநிலைத் தூரத்திலிருக்கும்போது நிகழும் (*Z*–*Z*). எல்லை அணு இடைத்தூரம் மாருமல் இருப்பது மட்டுமின்றி, உயர் எலக்ட்ரான் மட்டத்தில், அதே அணு இடைத்தூரம், புதிய அதிர்வு மட்டத்தின் அதிர்வு வீச்சாகும். புள்ளிகள் *P′*, *Q′*, *N′*, *Z′* போன்றவை, அவற்றின் அலைவுகளின் எல்லைகளாகும்.

எலக்ட்ரான் கிளர்வின்போது, மூலக்கூறு குவான்ட்டம் மட்டம் Q' அல்லது அதற்கு மேல் உயரும்போது, அணுக்கள், அவற்றின் மிகக் குறைந்த இடைத்தூரத்திலிருந்து, எல்லையணு தூரம்வரை விரிவடைகின்றன. எனவே, பிரிகைறயுறுகின்றன.

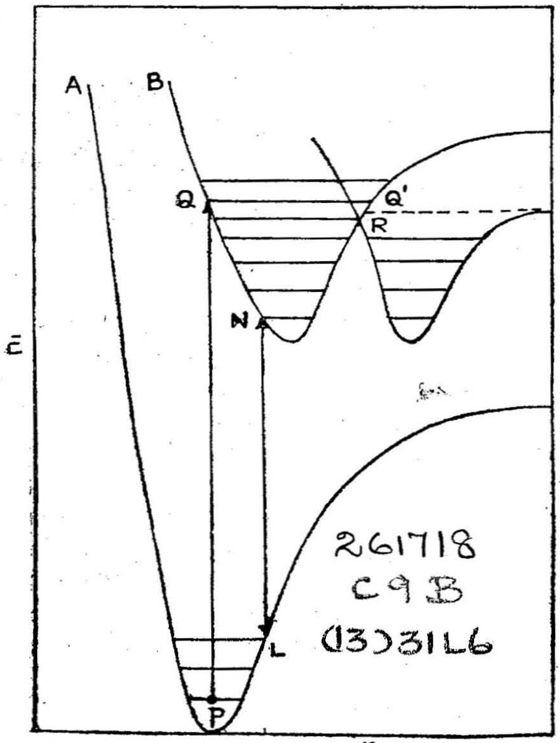
$(\triangle E_{el} + D_B)$-க்குச் சமமான சக்தியை உட்கொண்டால் A நிலையிலுள்ள மூலக்கூறு பிரிகையுறும். ஒரு மூலக்கூறு ஃபோட்டானை உட்கொண்டு, C நிலைக்குக் கிளர்விக்கப்பட்டால், அதுவும் பிரிகையுறும். எலக்ட்ரான் மாற்றத்தில், அதிர்வு மட்டம் Q'-ஐ ஒரு மூலக்கூறு அடையுமானால் எலக்ட்ரான் நிறநிரல் தோன்றும். இதன் அதிர்வு மட்டங்கள் குறிப்பிடத்தக்கவாறு மாறியிருக்கும்.

3-7. முன்கூட்டியே சிதைவுறுதல் (Predissociation)

கந்தக S_2 ஆவியின் உட்கவர் நிறநிரலை 1924ஆம் ஆண்டு ஹென்றி ஆய்ந்தபோது, முதன்முதலில் நுண்அமைப்பு வரிகளின் சில பகுதி பரவலாகவும் (விரவியும்), மங்கியும் இருக்கக் கண்டார். இவ் வாயுவுக்கு 2799Å-க்கு அதிகமான அலை நீளத்தில் தெளிவான வரிகள் காணப்பட்டன. 2799–274Å-க்கு இடைப்பட்ட அலைநீளங்களில் நுண்அமைப்பு மங்கித் தொடர் நிறநிரல் துவங்குவதுபோல் தோன்றியது. இதற்குக் குறைந்த அலைநீளத்தின் நுண் அமைப்பு மேலும் தெளிவானது. பின்னர், இத்தகைய விரவிய மங்கலான பகுதிகள், அசிட்டால்டிஹைட் (CH_3CHO), குளோரோஃபார்ம் ($CHCl_3$), நைட்ரஜன் பெராக்சைடு (NO_2) சல்ஃபர்டை ஆக்சைட் (SO_2), அம்மோனியா (NH_3) போன்றவற்றின் நிறநிரல்களிலும் காணப்பட்டன. இத்தகைய விளைவுக்கு முன்கூட்டியே சிதைவுறல் என்று பெயர். இதில் மூன்று எலக்ட்ரான் மட்டங்கள் சம்பந்தப்பட்டுள்ளன.

ஒரு மூலக்கூறின் தாழ்நிலை வரைபடம் A எனக் கொள்வோம். B, C ஆகியவை இரண்டு கிளர்வுற்ற நிலைச்சக்தி வரைபடங்கள் எனக் கொள்வோம். வரைபடங்கள் B-யும், C-யும் R எனும் புள்ளியில் ஒன்றையொன்று வெட்டுவதாகக் கொள்வோம். A-யிலிருந்து B-க்கு LN வழியாக நிகழும் மாற்றம், நுண் அமைப்புடன் கூடிய சாதாரண அதிர்வுப் பட்டையைக் கொடுக்கும். ஆனால் PQ போன்ற ஒரு மாற்றம் நிகழுமானால் (இம் மாற்றத்தில் QQ' என்பது R_1-க்கு அருகில் இருக்கிறது) மற்றொரு புதிய நிலையும் தோன்றலாம். B நிலையிலுள்ள அணுக்கள் Q-வினின்றும், பின் நோக்கி நகர்ந்தால், சக்தி $QNRQ'$ வழியாக

மாறும். சக்தி மதிப்பு R_1–ஐ அணுகும்போது *B* நிலையிலிருந்து *C* நிலைக்கு மாற்றம் நிகழும். [குறிப்பாக அதில் (*C*–யில்) இயக்குச் சக்தி குறைவாக இருந்தால்] *A*–யிலிருந்து *C*–க்கு



படம் 3–12.

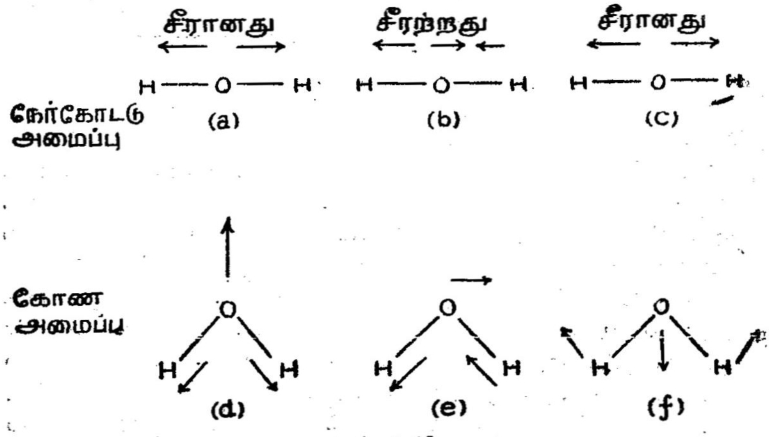
நேரடி மாற்றம் நிகழாது. இப்போது, அமைப்பின் சக்தி *C* நிலையில்] பிரிகையுண்டாவதற்குப் போதுமான அளவு உள்ளது. ஆனால் *B* நிலையில் அவ்வாறு இல்லை. எனவே, *B*–யில் அதிர்வுக் குவான்ட்டைஸ் செய்யப்பட்டுள்ளது. ஆனால், *PQ* போன்ற மாற்றம் மேலும் உயர்மட்டத்தில் நிகழ்ந்தால், மூலக்கூறு *C* வழியாகச் சுழற்சி நேரத்தைவிடக் (10^{-10} *sec*–ஐவிட) குறைந்த நேரத்தில்] (10^{-13} *sec*–ல்) பிரிகையுறும். இத்தகைய முன் கூட்டியே சிதைவுறல் பெரும்பாலும் பல்லணு மூலக்கூறுகளில் காணப்படுகிறது. அவற்றில் வரைபடம் *B*, ஒரு குறிப்பிட்ட பிணைப்பின் கிளர்வுற்ற நிலையைக் குறிப்பிடுகிறது. இதில்

கொடுக்கப்படும் சக்தி, பிணைப்பைச் சிதைவுறச் செய்யப் போதுமானதன்று. இச் சக்தி மூலக்கூறிலுள்ள வேறொரு பிணைப்புக்குச் செல்லக்கூடும் (நிலை *C*). அந்நிலை தேவையான அளவு நெகிழ்ந்து சிதைவுறலாம். எடுத்துக்காட்டாக, அசிட்டால் டி ஹைடில் முதலில் உட்கவரப்பட்ட கதிர்கள் *CO* பிணைப்பைக் கிளர்விக்கப் பயன்படுகின்றன. பின்னர் $CH_3CHO \rightarrow CH_3 + CHO$ கோவைகளாகச் சிதைவுறுகிறது. நிறநிரல் முன்கூட்டியே சிதைவுறும் நிறநிரல் பகுதியைக் காட்டுகிறது.

3-8. புறச்சிறப்பு நிறநிரலும், வேதி அமைப்பும் (Infra red spectrum and Chemical constitution)

புறச்சிவப்பு நிறநிரலினின்றும், விசை மாறிலி, நிலைம உந்தம், பிணைப்புகளின் பிரிகையுறுவெப்பம் ஆகியவற்றைத் தீர்மானிக்கலாம். மற்றும் மிகுந்த பயனுடைய விவரங்களையும் பெறலாம்.

பல்லணு மூலக்கூறுகள் மிகச் சிக்கலான அதிர்வு நிறநிரலைக் கொடுக்கின்றன. அத்தகைய நிறநிரலுக்கான, முழுமையான, நிறைவான விளக்கங்களைக் கொடுப்பது மிகச்சிரமம். *n* அணுக்களை உடைய ஒரு மூலக்கூறு $(3n - 6)$ கட்டின்மை எண்களை உடையது. எனவே, அதுவே $(3n - 6)$ எண்ணிக்கை சக்தி மட்ட வடிவங்களை உடையது. ஒவ்வொன்றும் தனித் தனியே இடைவெளி விட்டு அமைந்தவை. அதே எண்ணிக்கையுள்ள பட்டைகளும் இருக்கும். *n* குறிப்பிடத் தக்க அளவு அதிகமாயின் நிறநிரல் மிகவும் சிக்கலானது. அதிர்வுப் பட்டைகளின் எண்ணிக்கையும் மிகப்பெரியது. ஒரு குறிப்பிட்ட புள்ளி அல்லது தளத்தில் அதிர்வுகள் சீரானவையாயின், விளக்கம் கொடுப்பது எளிதாகிறது.



படம் 3-13.

(நேர்க்கோட்டில் அல்லது கோண வடிவத்தில் அமைந்த மூலக்கூறுகளுக்கும்).

நீர் மூலக்கூறுக்கு மூன்று வகை அதிர்வுகள் இருக்கலாம். இவற்றில் இரண்டு சீரானவை; மூன்ருவது சீரற்றது.

நேர்க்கோட்டு அமைப்பில் (*a*) வகை. மின் முனையற்றது. எனவே, அதிர்வு நிறநிரல் ஏற்படாது. எனவே, இவ்வமைப்பு இரண்டுவகை அதிர்வுகளை மட்டுமே கொடுக்க வல்லது. ஆனுல் வளைந்த அல்லது கோண அமைப்பு, மூன்று அதிர்வுப் பட்டைகளைக் கொடுக்கவல்லது. நீருக்கு $\bar{\nu} = 1595$ செ.மீ.$^{-1}$, 3652 செ. மீ.$^{-1}$, 3756 செ. மீ.$^{-1}$ ஆகிய அலை எண்களைக் கொண்ட மூன்று பட்டைகள் கிடைக்கின்றன.

இவற்றின் முன்னவை இரண்டும் சீரான வகைக்கும், மூன்ருவது சீரற்ற வகைக்கும் உரியன. எனவே, நீர் மூலக்கூறு வளைந்த அமைப்புடையது என்பது உறுதியாகிறது.

ஒரு பெரும் மூலக்கூறில், சில தொகுதிகள் இருப்பதைக் காட்டுவதற்குக் கரிம வேதியியலில் புறச்சிவப்பு நிறநிரல் குறிப்பிடத் தக்க உதவி புரிகிறது. ஒவ்வொரு தூய பொருளும் அதற்கே உரித்தான புறச்சிவப்பு நிறநிரலைக் கொடுக்கும். வேறு பொருள்களின் புறச்சிவப்பு நிறநிரலினின்றும் அது மாறுபட்டிருக்கும். எனவே, தெரியாத ஒரு தூய பொருளைக் கண்டறிந்து, உறுதிப்படுத்துவதில் நிறநிரல் பயன்படுகிறது.

எப்பொழுதும் சில தொகுதிகள் உள்ளபோது, உண்டாகும் உட்கவர் பட்டைகள் அவை இருப்பதனை உணர்த்துகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக, C—H தொகுதியைக் கொண்ட அனைத்துச் சேர்மங்களும் $3 \cdot 25 - 3 \cdot 5\mu$-க்கு இடைப்பட்ட பகுதியில் பட்டைகளைக் கொடுக்கின்றன. பட்டையின் குறிப்பான இடம் மூலக்கூறின் மீதமுள்ள பகுதியைப் பொறுத்து அமையும். அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில் C—H பிணைப்புக்குரிய பட்டை $3 \cdot 25\mu$-வில் காணப்படுகிறது. —C≡CH தொகுதியையுடைய அலிஃபேட்டிக் சேர்மத்திலும் அதே இடத்தில் காணப்படுகிறது.

N—H பிணைப்புகள் $2 \cdot 9 - 3 \cdot 0\mu$-விலும், O—H பிணைப்புகள் $2 \cdot 7 - 2 \cdot 8\mu$-விலும் பட்டைகளையுடையன.

இவை ஒரு மூலக்கூறில் ஒரு தொகுதி இருப்பதை உறுதிப் படுத்தப் பயன்படுகின்றன. ஒரு கலவையில் ஒரு பொருளுக் குரிய பட்டைகளின் இடமும் செறிவும், மற்ற கூறுகள் இருப்ப

தொகுதி	பட்டை - அதிர்வெண்கள் $\bar{\nu}$ செமீ$^{-1}$
$>$C–H	2880–3030
$=\underset{\vert}{C}-H$	3000–3120
$\equiv$C–H	3340
$>$C=O	1660–1870
$>$C=C$<$	1600–1680
–C$\equiv$C–	2200–2260
–O–H	3500–3700
$>$N–H	3300–3500

அட்டவணை 3–4.

தால் பாதிக்கப்படுவதில்லை. எனவே, மிகத் தொடர்புடைய சேர்மங்களின் கலவையில் ஒரு குறிப்பிட்ட சேர்மத்தை அறிவதற் கும், அளவிடுவதற்கும், நிறநிரல் ஆய்வு பயன்படுகின்றது. (இதில் வேதியியல் முறைகள் பயன்படா).

3-9. எலக்ட்ரான் நிறநிரல் (Electronic spectra)

எலக்ட்ரான் நிறநிரல் வெளிவிடல், உட்கவர்தல் ஆகிய இரண்டிலும் அறியப்படுகிறது. ஒரு மூலக்கூறின் எலக்ட்ரான், ஒரு தாழ்சக்தி மட்டத்தினின்றும் (Ground state) உயர்சக்தி மட்டத்துக்கு உயர்விக்கப்பட்டால், கதிர்கள் குறிப்பிட்ட அளவில் உட்கொள்ளப் பயன்படுகின்றன. இதனால் உட்சுவர் பட்டைகள் உண்டாகின்றன. மாறாக, கிளர்விக்கப்பட்ட ஒரு மூலக்கூறு, குறைந்த சக்தி மட்டத்துக்குத் திரும்பினால் வெளி விடப்பட்ட சக்தி, வெளிவிடு நிறநிரலைக் கொடுக்கிறது. ஒப்பு நோக்கின், அதிக அளவு சக்தி மாற்றங்கள் (சுமார் 10^2 கி. கேலரிகள்/மோல்) இவற்றில் சம்பந்தப்பட்டுள்ளன. எனவே,

நிறநிரல்கள், கண்ணுக்குப் புலனுகும் அல்லது புற ஊதாப் பகுதி களில் காணப்படுகின்றன.

எலக்ட்ரான் நிறநிரல்கள் மிகச் சிக்கலானவை. இவற்றின் அடிப்படைத் தத்துவங்களைக் காண்போம். மிகச் சிக்கலானவையாக இருந்தாலும், புலனுகும் அல்லது புற ஊதாப் பகுதிகளில் காணப்படுவதால், நிறநிரலாளர்கள் இவற்றிற்கே முதலிடம் தருகிருர்கள். ஏனெனில் இவற்றில் சோதனை நுட்பங்களைக் கையாளுவது புறச்சிவப்புப் பகுதியைக் காட்டிலும் மிக எளிது. மற்ருெரு பயன், மூலக்கூறின் கிளர்வுற்ற நிலையைப் பற்றிய விவரமும், பிரிகையுறு வெப்பம் பற்றிய விவரமும் இதனின்றும் எளிதில் கிடைக்கும். புறச்சிவப்பு, நுண்அலை ஆகிய பகுதி களில் நிறநிரலைத் தராத, சமச்சீரான (மின்முனையற்ற) மூலக் கூறுகள்கூட எலக்ட்ரான் நிறநிரலைக் கொடுக்கின்றன.

எலக்ட்ரான் நிலையில் ஏற்படும் எந்தவொரு மாற்றமும், கூடவே அதிர்வு மற்றும் சுழற்சி மட்ட மாற்றங்களையும் உடையது. ஒரு மூலக்கூறின் எலக்ட்ரான் மட்ட மாற்றத்தின் போது, அதிர்வுச் சக்திகளும் எங்ஙனம் மாறுகின்றன என்பதை நிலைச்சக்தி வரைபடங்களின் மூலம் கண்டோம். ஓர் எலக்ட்ரான் நிலைமாற்றம் ஏற்படும்போது, வழக்கமாக அதிக அளவு, அதிர்வு மட்டங்களும் மாறுகின்றன. அவை ஒவ்வொன்றும் ஒரு பட்டையைக் கொடுக்கின்றது. இந்த ஒவ்வொரு பட்டையிலும் எண்ணிலடங்காத சுழற்சிக்கான வரிகள் உள்ளன. எனவே, மிக எளிய மூலக்கூறுகளுக்குக்கூட எலக்ட்ரான் நிறநிரல் மிகச் சிக்கலானதாகும்.

மூலக்கூறின் சக்தி

$$E = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

இருவேறு எலக்ட்ரான் நிலைகளில்,

$$E = E_{el} + \left(v + \frac{1}{2}\right)h\omega - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hx\omega + BhJ(J+1)$$

$$E' = E'_{el} + \left(v' + \frac{1}{2}\right)h\omega' - \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 hx\omega' + B'hJ'(J+1)$$

எனக் குறிக்கலாம்.

இவற்றில் v, v' ஆகியவை இரு நிலைகளில் அதிர்வுக் குவான்ட்டம் மட்டங்கள். அவற்றின் வேறுபட்ட அடிப்படை அதிர்வெண்கள் ω, ω', சுழற்சி மாறிலிகள் B, B' ஆகியவை மாறுபட்டிருக்கும். இசை இயக்கமற்ற தன்மைக் காரணிகள் x, x' ஆகும்.

$$E - E' = \Delta E = h\nu_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)h\omega - \left(v' + \frac{1}{2}\right)h\omega'$$
$$- \left\{\left(v + \frac{1}{2}\right)^2 hx\omega - \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 hx'\omega'\right\}$$
$$+ BhJ(J+1) - B'hJ'(J'+1)$$

இவற்றில் $E_{el} - E'_{el} = h\nu_e$ (அஃதாவது உட்கொள்ளப் பட்ட அல்லது வெளிவிடப்பட்ட கதிரின் சக்தியானது, முழுதும் தூய எலக்ட்ரான் சக்தி மாற்றத்துக்கு மட்டும் உரியதாயின்)

மாருக, அதிர்வு மட்டமாற்றம் $(\Delta v = v - v')$ எந்த ஒரு முழு எண் மதிப்பையும் உடையதாக இருக்கலாம்.

$\Delta v = 0, \ \pm 1, \pm 2, \pm 3, \ \pm 4$ போன்றவை.

இவற்றில் எந்த ஓர் அதிர்வுப் பட்டைக்கும், சுழற்சி மாற்றங்கள், $\Delta J = \pm 1$

உட்கொள்ளப்பட்ட (அல்லது வெளிவிடப்பட்ட) கதிரின் அதிர்வு எண்,

$$\nu = \left\{\nu_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)\omega - \left(v' + \frac{1}{2}\right)\omega' - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 x\omega + \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 x'\omega'\right\} + BJ(J+1) - B'J'(J'+1).$$

வலப் பக்கத்தில் இரட்டை அடைப்புக் குறிக்குள் உள்ள பகுதிகள் (Terms) ஒரு பட்டையின் மையத்திலுள்ள அதிர் வெண்ணைக் காட்டுகின்றன. இவற்றில் நுண் அமைப்புகள், சுழற்சிப் பகுதிகளால் கொடுக்கப்படுகின்றன. பட்டையின் மையத்திலுள்ள அதிர்வெண்ணை ν_0 எனக் கொண்டால்,

$$\nu = \nu_0 + BJ(J+1) - B'J'(J'+1)$$

$\Delta J = \pm 1$ அஃதாவது $J' \rightarrow J - 1$ ஆயின் R கிளை கிடைக்கும்.

அப்போது, (a) $\nu_R = \nu_0 + BJ(J+1) - B'J(J-1) = \nu_0 + (B + B')J + (B - B')J^2$

மேலும், $\Delta J = -1$. அஃதாவது, $J' - 1 = J$

ஆயின், P கிளை கிடைக்கும்.

எனவே, (b) $\nu_p = \nu_0 + BJ(J-1) - B'J(J+1)$
$= \nu_0 - (B + B')J + (B - B')J^2$

(a), (b) ஆகியவற்றில் J-க்குரிய வெவ்வேறு முழு எண் மதிப்புகளை யிட்டால், பட்டையின் நுண்அமைப்பு வரிகளை (எண்ணிக்கைகளை) நாம் பெறலாம். இவ் வரிகள் சம இடை வெளியில் அமைந்திருக்க முடியாது.

4. ஒளி உட்கவர்தல்
(Absorption of Light)

நிறநிரல் ஒளி அளவியல்
(Spectrophotometry)

4-1. நீர்மங்களின் நிறநிரல் (Spectra of Liquids)

வாயு நிலையில் எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட பொருள்களின் சுழற்சி, அதிர்வு, எலக்ட்ரான் நிறநிரல்களை அவற்றின் நுண் அமைப்புகளுடன் கண்டோம். நீர்ம நிலையில் அல்லது கரைசலில், வலிய மூலக்கூறு இடையீட்டினால், நிறநிரலில் நுண் அமைப்புகள் காணப்படுவது அரிதாக உள்ளது. நீர்மங்கள் அல்லது கரைசல்களுக்குப் புலனாகும் பகுதி, புறஊதாப் பகுதி ஆகியவற்றில் உண்டாகும் எலக்ட்ரான் நிலைமாற்றங்களில், மேற்பொருந்துதல் காரணமாக, அதிர்வு இடைவெளிக் கோடுகளைப் பிரித்தறிய இயலாது. எனவே, இத்தகைய நிறநிரல்களில் சுழற்சி நுண் அமைப்புகளுடன் கூடிய அதிர்வுப் பட்டைகள் மறைந்து, தொடர்ந்து அகன்ற எலக்ட்ரான் பட்டைகளே கிடைக்கின்றன. கூரிய அமைப்புத் தன்மைகள் அற்றதாயினும், புலனாகும் பகுதி, புறஊதாப் பகுதி ஆகியவற்றில் உட்கவர் பட்டைகள் ஆய்வதற்குச் சுவையான விவரங்களைத் தருகின்றன.

எலக்ட்ரான் நிலை மாற்றங்களில் ஏற்படும் சக்தி மாற்றம் அதிகமாயின் புறஊதாப் பகுதியிலும், அதைவிடக் குறைவாயின், புலனாகும் பகுதியிலும் எலக்ட்ரானிக் உட்கவர் பட்டைகள் உண்டாகின்றன. நிறமுள்ள பொருள்கள் மட்டுமே புலனாகும் பகுதியில் உட்கவர் பட்டையைக் காட்டுகின்றன. ஏனெனில், ஒரு பொருளின் நிறம், அஃது உட்கவராமல் விட்டுவிட்ட வெண்மைநிற ஒளியின் பகுதியைக் குறிக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, மயில் துத்தம் (காப்பர் சல்ஃபேட் $CuSO_4 . 5H_2O$) நீலமாக இருக்கிறது என்றால் அது வெண்மை ஒளியின் மற்ற பகுதியை உட்கவர்ந்து, நீலத்தை மட்டும் உட்கவரவில்லை என்று பொருள். நிறமற்ற ஆல்கஹால் அல்லது சோடியம் குளோரைடுக் கரைசல் வெண்ணிற ஒளியை முழுதும் வெளிவிடுகிறது. புலனாகும் கதிர்களில் எதுவும் உட்கொள்ளப்படுவதில்லை. இவை புறஊதாக் கதிர்களை உட்கவர்ந்திருக்கலாம்.

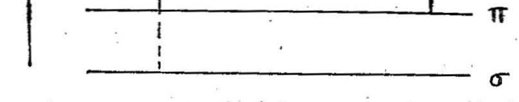
4-2. உட்கொள்ளப்பட்ட கதிர்கள், அவை உட்கொள்ளப்பட்ட அளவு ஆகியவை பற்றிய விவரங்கள் (Information regarding the rays absorbed and the extent they are absorbed)

புறஊதா நிறநிரல் தாழ்ந்த எலக்ட்ரான் மண்டலங்களிலிருந்து, உயர்ந்த எலக்ட்ரான் மண்டலங்களுக்கு நிகழும் எலக்ட்ரான் மாற்றங்களைப்பற்றி அறிவதாகும். வழக்கமாகப் பிணைப்பில் ஈடுபடாத (Nonbonding) தனித்த எலக்ட்ரான் இரட்டை (Pair) ஒரு மூலக்கூறில் குறைந்த வலுவுடனேயே பிணைக்கப்பட்டுள்ளது. பிணைப்பில் ஈடுபடும் எலக்ட்ரான்களில், σ எலக்ட்ரான்கள், π எலக்ட்ரான்களைக் காட்டிலும் குறைந்த சக்தி மட்டத்தில் உள்ளன. கரிம மூலக்கூறுகளால் உட்கொள்ளப்படும் கதிர்வீச்சுச் சக்தி :

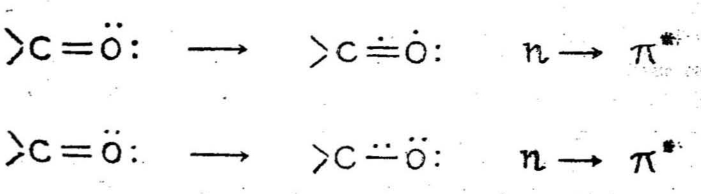
(1) பிணைப்பு π எலக்ட்ரானை அதிகச் சக்தியுள்ள பிணை எதிர் π^* எலக்ட்ரானாகவும் ($\pi \rightarrow \pi^*$)

(2) பிணைப்பில் ஈடுபடாத n எலக்ட்ரானை, பிணை எதிர் π^* எலக்ட்ரானாகவும் ($n \rightarrow \pi^*$) மாற்றுவது போன்ற மாற்றங்களுக்கு வழி வகுக்கிறது.

(3) இவைமட்டுமின்றி $\sigma \rightarrow \sigma^*$, $n \rightarrow \sigma^*$ போன்ற மாற்றங்களும் சில சமயங்களில் நிகழ்கின்றன.

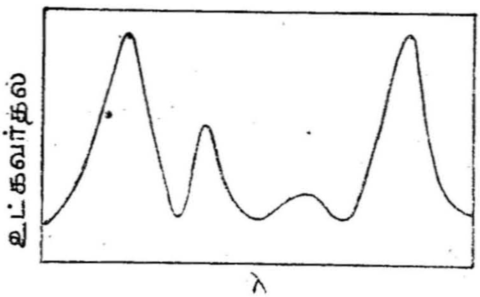


படம் 4-1.



ஒரு நீர்மம் அல்லது கரைசலினூடே, ஒளி செலுத்தப்பட்டால், அனைத்து அலை நீளங்களில் உட்கவர்தல் நிகழ்வதில்லை.

ஒரு குறிப்பிட்ட அலை நீளத்தில், அல்லது அதன் ஒரு சிறு எல்லைக்குள், ஒரு குறிப்பிடத் தக்க அளவு உட்கவரப்படுகிறது. இதற்குக் குறைந்த அல்லது அதிகமான அலைநீளங்களில் உட்கவர்தல் மிகக் குறைவாக இருக்கும். எனவே, உட்கவரப்பட்ட ஒளியின் அளவை (வெளிவிடப்பட்ட கதிரின் ஒளியின் செறிவு இழப்பை அறிவதின் மூலம் இதனை அறியலாம்). அலைநீளத்துக்கு எதிரே வைத்து வரைபடம் வரைந்தால், உட்கவரும் எல்லையில் உச்சம்



படம் 4–2.

கிடைக்கிறது. ஒவ்வொரு பொருளுக்கும், அதற்கே உரித்தான உட்கவர் வரைகோடு உண்டு. உட்கவரும் ஊடகத்தின் வழியே செலுத்தப்படும்போது, கதிரில் ஏற்படும் ஒளிச்செறிவுக் குறைவு, இருவிதிகளுக்குக் கட்டுப்படுகிறது. அவ் விதிகளாவன : (1) லேம்பெர்ட்டின் விதி (Lambert's Law). (2) பீரின் விதி (Beer's Law)

4-3. லேம்பெர்ட்டின் விதி (Lambert's Law)

உட்கவர் ஊடகத்தின் ஒளிசெல்லும் தொலைவு (Thickness) உண்டாகும் ஒளிச்செறிவுக் குறைவு வீதம், ஊடுருவும் கதிரின் ஒளிச்செறிவுக்கு நேர் விகிதத்தில் உள்ளது.

ஓர் ஊடகத்தின் மெல்லிய அடுக்கலான dl குறுக்கப் பரப்பை எடுத்துக் கொள்வோம். அதனுள் புகும் கதிரின் ஒளிச் செறிவு I ஆக இருக்கட்டும் எனின்,

$$\frac{dI}{dl} = -kI$$

அல்லது $$\int_{I_0}^{I} \frac{dI}{I} = -\int_{0}^{l} k\,dl.$$

அல்லது $ln\frac{I}{I_0} = -kl$

அல்லது $I = I_0 e^{-kl}$

இதில் I_0, $l = 0$ ஆக உள்ளபோது ஒளிச்செறிவு.

I, $l = l$ தூரத்தில் உள்ள ஒளிச்செறிவு.

மாறிலி k ஊடகப் பொருளின் உட்கவர்தல் குணகம் (Absorption coefficient) எனப்படும்.

சமன்பாட்டை,

$$I = I_0 10^{-\alpha l}$$ எனவும் எழுதலாம்.

இதில் $\alpha = 0{\cdot}4343$. இதனை அழிவுக் குணகம் (Extinction Coefficient) என்று கூறலாம்.

சம குறுக்குப் பரப்பு (l) உட்கவர் பொருளால் உட்கொள்ளப்படும் ஒளியின் அளவு விகிதம் சமமாகும் என்பது தெளிவு. இவ் விகிதம் உட்புகும் ஒளியின் ஒளிச் செறிவைப் பொறுத்ததன்று.

l என்பது ஒளிச் செறிவு $\frac{1}{10}$ ஆகக் குறையும் குறுக்களவு ஆயின், சமன்பாடு (2)–னின்றும், $\alpha = \frac{1}{l}$ ஆகும் (l சென்டிமீட்டர்களில்).

4-4. பீரின் விதி (Beer's Law

உட்கவரும் பொருள் கரைசலில் இருப்பின், கதிரை உட்கவர் அளவு, கரைசலின் செறிவைப் பொறுத்தும் இருக்கும். பீரின் விதியாவது : உட்கவரப்பட்ட கதிரின், செறிவுக் குறைவு வீதம், ஊடகத்தின் குறுக்குப் பரப்பு, கரைசலின் செறிவு ஆகியவற்றிற்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும். எனவே, மேலே கண்ட குறியீடுகளையே பயன்படுத்தினால்,

$\frac{dI}{dl} - k'lc$ (இதில் c கரைசலின் செறிவு. தொகை காணல் (integration) செய்தால் $I = I^c e^{-k'lc}$

அல்லது $k' = \frac{1}{Cl} \ln \frac{I_0}{I}$

இதில் k' மோலார் உட்கவர்தல் குணகம் (Molar absorption coefficient) எனப்படும்.

கரைசலின் செறிவை இருமடங்காக்கி, அதன் அடுக்குக் குறுக்குப் பரப்பைப் (Layer thickness) பாதியாக்கினுல் உட்கவர் அளவு மாருது.

இதனையே வேறு விதமாக எழுதினுல்,

$$I = I_0\, 10^{-\varepsilon c l}$$

ϵ மோலார் அழிவுக் குணகம் எனப்படும். அதன் மதிப்பு $\epsilon = 0{\cdot}4343$ ஆகும்.

உட்புகு கதிர்க் கற்றையின் ஒரு குறிப்பிட்ட அலைநீளத்தில், ஒரு குறிப்பிட்ட பொருளுக்கு ϵ ஒரு குறிப்பிட்ட மதிப்புடையது. $ln\ \frac{I_0}{I}$ எனும் அளவு, ஊடகத்தின் ஒளியியல் அடர்த்தி அல்லது உட்கவர் திறன் D எனப்படும்.

எனவே, $D = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon cd$ (d ஊடகத்தில் ஒளி செல்லும் தொலைவு.)

ஓர் அமைப்பில், பல உட்கவர் பொருள்கள் இருப்பின், அவை ஒவ்வொன்றும் தனித்தனியே, ஒளி உட்கவர் வீதத்தைக் கொடுக்கின்றன.

அஃதாவது, $D = \epsilon_1 c_1 d + \epsilon_2 c_2 d + \epsilon_3 c_3 d + \ldots = \Sigma\, \epsilon i\, ci\, d.$ இதில், செறிவு, மோல்கள் / லிட்டரிலும், d சென்டி மீட்டரிலும் கொடுக்கப்படுகின்றன.

மேலும், $\log \frac{I_0}{I}$ -ஐ ஒரு குறிப்பிட்ட குறுக்குப் பரப்புடைய தண்டு, கரைசலின் செறிவுக்கு எதிரே வைத்து வரைபடம் வரைந்தால், சமன்பாட்டின்படி எதிர்பார்த்ததுபோலவே ஒரு நேர்க்கோடு கிடைக்கிறது. கோட்டின் சாய்விலிருந்து (Slope) மோலார் அழிவுக் குணகத்தை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

n கூறுகளைக் கொண்ட கலவையைப் பகுப்பாய்வு செய்ய D, n அலைநீளங்களில் அளக்கப்படுகிறது. இவ் வலைநீளங்களில் ஒவ்வொரு கூறுக்கும் ϵ_1, ϵ_2 முதலியவை தெரியும். (ϵ_1, ϵ_2 முதலியவை ஒன்றினின்றும் மற்றொன்று குறிப்பிடத்தக்க அளவு வேறுபட்டிருத்தல் வேண்டும்).

இக் காலத்தில், ஒளிமின் நிறநிரல் ஒளி அளவியின் (Photo electric spectrophotometer) உதவியால், ஓர் உட்சுவர் வளை கோட்டைப் பெறுவது எளிது. ஒரு நிறப்படுத்தப்பட்ட வெவ்வேறு ஒளிக்கற்றைகள், தூய கரைப்பானைக் கொண்ட

சிறு கலத்தினுள்ளும் (Cell), அதே போன்ற கலத்திலுள்ள கரை சலுக்குள்ளும் செலுத்தப்படுகின்றன. இக் கற்றைகள் தாங்கியில் பொருத்தப்பட்ட சிறப்பான ஒளிவடிப்பான்களைக் (Special light filters) கொண்டு பெறப்படுகின்றன. வெளிவரும் ஒளி, ஓர் ஒளி மின்கலனின் (Photocell) மேல் விழுகிறது. கலன் ஒவ்வோர் அலைநீளத்திலும் நேரடியாக, $\left(\frac{I_0}{I}\right)$ விகிதத்தைக் குறிக்கிறது. எனவே, உட்கவர் உச்சத்தையும் மோலார் அழிவுக் குணகத்தையும் காண்பது மிக எளிது. உச்சத்தில் உட்கவர்தலின் அளவையும், அவை உண்டாகும் இடத்தையும் ஆய்வது, கரிம மூலக்கூறுகளில் இலட்சியப் பண்புத் தொகுதிகளைக் கண்டறிவதற்கான பயனுடைய விவரங்களை நமக்குத் தருகிறது. ஈரிணைப்பு, முப்பிணைப்பு உடைய மூலக்கூறுகள், அண்மைப் புறஊதா நிறநிரலைக் கொடுக்கு மளவுக்கு நிலைத்த கிளர்வுற்ற நிலைகளைக் கொண்டுள்ளன. எனவே, இத்தகைய நிறநிரல் தோன்றுதல், நிறைவுரு நிலையைக் காண்பதற்கும், அறிவதற்கும் உதவுகிறது. நிறைவுற்ற ஹைட்ரோ கார்பன்கள், ஆல்கஹால்கள், ஈதர்கள் முதலியவற்றின் மூலக்கூறுகள் அண்மைப் புற

தொகுதி	பெயர்	λ max (mμ)	ε (மோலார் அழிவுக் குணகம்)
>C=O	அசெட்டோன்	279	15
>C=O	அசெட்டால்டிஹைட்(d)	290	17
−COOH	அசெட்டிக் அமிலம்	208	32
−COOR	ஈதைல் அசெட்டேட்	211	57
>C=C−C=C<	பியூட்டா டையீன்	217	21000
>C=C−C=O	க்ரோட்டனால்டிஹைடு(d)	217	16000
>C=C−COOH	க்ரோட்டனிக் அமிலம்	206	13500
C_6H_6	பென்சீன்	255	230

அட்டவணை 4-1.

ஊதாப் பகுதியில் ஒளியை உட்கவராது, ஊடுருவ விடும் தன்மையுடையன (Transparent). ஒரு பல்பிணைப்பை (Multiple bond) மட்டும் கொண்ட, அசெட்டிக் அமிலம், அசெட்டோன் முதலியவை மிகச் செறிவு குறைந்த உட்கவர்தலை உடையவை. எனவே, கண்டறியத் தகுந்தவை அல்ல. இரண்டு அல்லது

மேற்பட்ட இரட்டைப் பிணைப்புகள் (முப்பிணைப்புகள்), இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட ஒற்றைப் பிணைப்புகளால் பிரிக்கப்பட்டிருப் பின் உட்கவர்தல் செய்முறையில் கூட்டுத்தொகை சார் பண் பாகிறது. மாருக, இரு பல்பிணைப்புகள் ஓர் ஒற்றைப் பிணைபால் பிரிக்கப்பட்டிருப்பின் (ஒன்று விட்டொன்ருக) (Conjugated) அமைந்த இரட்டைப் பிணைப்புகள் அல்லது (முப்பிணைப்புகள்) வழக்கத்திற்கு மாருக அதிகமான உட்கவர்தல் நிகழ்கிறது. uv உச்சம், உட்கவர்தல் ஆகியவற்றில் சில செய்முறை மதிப் புகள் (முன் பக்க) அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

பயிற்சிகள்

1. 2 செ. மீ. தடிமம் கொண்ட கலனில் உள்ள 0·04 மோலார் கரைசலுக்குள் ஒரு நிறப்படுத்தப்பட்ட ஒளியைச் செலுத்தியபோது வெளிவரும் ஒளியின் செறிவு 50 % குறைக்கப்பட்டது. பொருளின் மோலார் அழிவுக் குணகத்தைக் கணக்கிடுக.

2. 1 செ.மீ. தடிமம் கொண்ட கலனில் வைக்கப்பட்ட ஒரு சாயக் கரைசலுக்குள் (1 கிராம் / 100 க. செ .மீ.) செலுத்தப்பட்ட நீலநிற ஒளியின் 60% வெளிவிடப் பட்டது.

   (அ) அதே கலனில் 2 கிராம் / 100 க. செ.மீ. செறி வுள்ள கரைசல் வைக்கப்பட்டிருந்தால் எவ்வளவு விழுக்காடு (%) ஒளி உட்கொள்ளப்படும் ?

   (ஆ) 90% ஒளி உட்கொள்ளப்படவேண்டுமாளுல், மேற்கண்ட இரு செறிவுகள் கொண்ட கரைசல் களுக்கும் தனித்தனியே கலனின் தடிமம் எவ்வளவு இருத்தல் வேண்டும் ?

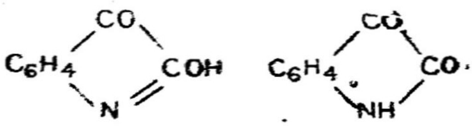
4-5. பயன்கள் (Applications)

வேதியியல் முறைகள் பயன்படத் தவறுகின்ற அளவறி பகுப்பில், உட்கவர்தல் பெரும்பாலும் உதவுகிறது. ஒரு கலவையில், இரண்டு கூறுகள் இருப்பின். கலவையின் ஒளியியல் அடர்த்தி, $D = [d_1 c_1 + d_2 c_2]\, l$. இதில் d_1, d_2 ஆகியவை கூறுகளின் ஒளியியல் அடர்த்திகள்.

வெவ்வேறு அலை நீளங்களில் ஒளியியல் அடர்த்திகளை அளந்தறிவதன் மூலம், நமக்கு இரு வேறு சமன்பாடுகள் கிடைக் கின்றன. இதனினின்றும் தெரியாத செறிவுகள் (c_1, c_2) ஆகிய வற்றைக் கணக்கிட்டறியலாம். உட்கவர்தல் அல்லது அழிவுக் குணகங்களைப் பயன்படுத்தியும் தகுதியான இடங்களில் சமநிலை மாறிலிகள் காணப்படுகின்றன.

நிறநிரல் ஒளி அளவியின் மிகப் பொதுவான பயன், கரிம மூலக்கூறுகளின் அமைப்புச் சிக்கல்களை அறிவது. ஒத்த அமைப்புடைய சேர்மங்கள், ஒத்த உட்கவர் நிறநிரல்களைக் கொடுக்கின்றன என்பது ஹார்ட்லி (Hartley) விதியாகும். இவ்விதியைப் பயன்படுத்தி மூலக் கூறுகளின் அமைப்புகளை அறியலாம்.

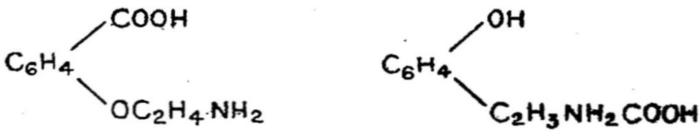
வரலாற்றுப் புகழ் வாய்ந்த ஓர் எடுத்துக் காட்டு, ஐசட்டினின் இரண்டு இயலக்கூடிய அமைப்புகளாகும்.



லேக்டிம் I　　　லேக்டம் II

இவ் விரு சேர்மங்களின் உட்கவர் நிறநிரல்களும், இவற்றின் மிதைல் ஈதர் பெறுதிகளின் உட்கவர் நிறநிரல்களுடன் ஒப்பிடப் பட்டன. *n*–மிதைல் ஈதரின் நிறநிரல் மேலேயுள்ள அமைப்பு *II* உடன் ஒத்திருந்தது. எனவே, ஐசட்டினுக்கு லேக்டம் அமைப்புக் கொடுக்கப்பட்டது.

இது போலவே, டைரோசினுக்கு (Tyrosine) இரு வேறுபட்ட அமைப்புகள் முன் மொழியப்பட்டன. அவையாவன :



I. P- ஆக்சி பென்சாயிக் அமிலத்தின் பெறுதி　　　II. ஒரு ஃபீனால்

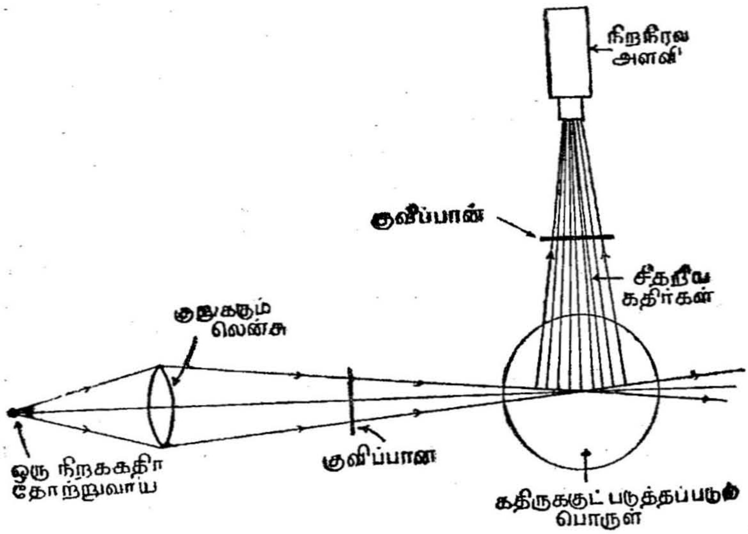
டைரோசினின் உட்கவர் நிறநிரல், ஃபீனாலின் அமைப்பை ஒத்திருந்தது. *P*–ஆக்சி பென்சாயிக் அமிலத்தின் நிறநிரலுடன் எவ்வித ஒற்றுமையும் காணப்படவில்லை. எனவே, இவ்வமினோ அமிலத்துக்கு அமைப்பு *II* உறுதியாகிறது. இதுபோல் மற்ற எத்தனையோ எடுத்துக் காட்டுகள் உண்டு. கீட்டோ, ஈனால் இயங்கு சமநிலைச் (Tautomerism) சிக்கல்களும், அவற்றின் உட்கவர் நிறநிரலை அறிந்தே விளக்கப்பட்டுள்ளன. புளூரோக்ளூசினால், அசெட்டைல் அசெட்டோன், அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டர் முதலியவற்றின் அமைப்புகளும் இவ்வாறே உறுதி செய்யப்பட்டுள்ளன.

5. இராமன் நிறநிரல் அல்லது இராமன் விளைவு

(Raman spectrum or Raman effect)

5-1. அறிமுகம் (Introduction)

ஒரு சேர்மத்தின் ஊடே ஒரு நிறப்படுத்தப்பட்ட (Monochromatic) ஒளியைச் செலுத்திச் சிதறிய ஒளியை உட்செலுத்திய ஒளியின் திசைக்குச் செங்குத்தாகப் பார்த்தால் அல்லது நிறநிரல் மானியால் ஆய்ந்தால், பொதுவாக வெளிவிடப்பட்ட கதிர்



படம் 5–1.

களின் அதிர்வுஎண், உட்செலுத்தப்பட்ட கதிர்களின் அதிர்வு எண்ணுக்குச் சமமாகும். இத்தகைய சிதறலுக்கு ரேலே (Rayleigh) சிதறல் என்று பெயர். இது குறிப்பாகக் கூழ்மநிலைப் பருமனுள்ள பொருள்களில் நிகழ்கிறது. இதற்கு டிண்டல் விளைவு (Tyndall effect) எனவும் பெயர் உண்டு.

ரேலே சிதறலுக்கும், இராமன் சிதறலுக்கும் உள்ள முக்கிய வேறுபாடு

ரேலே சிதறலில் ஃபோட்டானுக்கும், மூலக்கூறுக்கும் இடை மோதல் மீளும் தன்மை (Elastic) உடையது. எனவே, அதிர்வெண் மாறுவதில்லை. இராமன் சிதறலில் அதிர்வெண் மாறுகிறது. எனவே, சக்தி மாறுகிறது. ஆகவே, ஒரு குவான்ட்டம் சக்திக்கும், மூலக்கூறுக்கும் இடையில் மோதல் மீளும் தன்மை யற்றது (Inelastic). ஒளிக் குவான்ட்டம். மூலக்கூறுக்குச் சக்தியைக் கொடுக்கிறது அல்லது அதனின்றும் எடுத்துக் கொள்கிறது.

ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வு எண்ணுடைய ஒளியை, வாயு, நீர்ம அல்லது திண்ம நிலையிலுள்ள பொருளின் ஊடே செலுத்தினல், நேர்க்கோணத்தில் சிதறிய ஒளி, உட்செலுத்திய ஒளியின் அதிர்வு எண் கொண்ட வரிகளை மட்டுமன்றி, வேறு அதிர்வு எண்களைக் கொண்ட (பொதுவாகக் குறைவான அதிர்வு எண், சில சமயங்களில் மட்டும் அதிகமான அதிர்வு எண்) வரிகளையும் கொண்டிருக்கிறது என 1928-ல் இராமன் கண்டறிந்தார். (இதற்காக 1930-ல் நோபல் பரிசும் பெற்ருர்).

குறைந்த அதிர்வுஎண் கொண்ட வரிகளை ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் (Stokes' lines) என்றும், அதிக அதிர்வுஎண் கொண்ட வரிகளை முரணிய ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் (Anti-Stokes' lines) என்றும் கூறுகிறோம். உட்செலுத்திய கதிரின் அதிர்வு எண்ணுக்கும், சிதறிய கதிரின் அதிர்வு எண்ணுக்கும் உள்ள வேறுபாடு, அவ்வொளி செலுத்தப்பட்ட பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்தது; உட்செலுத்தப்பட்ட ஒளியின் அதிர்வு எண்ணைப் பொறுத்ததன்று எனவும் கண்டார் இராமன். அலைஎண்களில், உட்செலுத்தப்பட்ட ஒளியின் அதிர்வு எண் ν'_i எனவும், சிதறிய ஒளியின் அதிர்வு எண் ν_s' (சிதறிய நிறநிரலில் குறிப்பிட்ட வரியின் அதிர்வு எண்) எனவும் கொள்வோம். வேறுபாடு $\nu'_i - \nu'_s$-க்கு இராமன் அதிர்வு எண் (Raman frequency) என்று பெயர். ஒரு பொருளுக்கு இராமன் அதிர்வு எண்கள், புறச்சிவப்பு அதிர்வு எண்களுடன் (சுழற்சி–அதிர்வு நிறநிரலுடன்) ஒத்துள்ளன.

தொடு கதிரின் அதிர் வெண்கள் ν'_i	சிதறிய கதிரின் அதிர் வெண்கள் ν'_s	இராமன் அதிர் வெண்கள் $\nu'_i - \nu'_s$	புறச் சிவப்பு நிற நிரலினின்றும் கிடைத்த அதிர் வெண்கள்
22937 cm^{-1}	21940 cm^{-1}	997 cm^{-1}	970 cm^{-1}
	21755 „	1182	1155
	21340 „	1597	1612
	19880 „	3057	3076
22994	21997	997	970
	21521	1473	1481
24704	23713	997	970
	23520	1184	1154
	23100	1604	1612
	21642	3062	3076

அட்டவணை 5-1.

இதனின்றும்,

(1) இராமன் அதிர்வு எண்கள் உட் செலுத்திய ஒளியின் அதிர்வு எண்ணைப் பொறுத்தவை அல்ல எனவும்,

(2) அவை புறச்சிவப்புக் கதிரின் அதிர்வு எண்ணுடன் ஒத்துள்ளன எனவும் அறிகிறோம்.

எனவே, இராமன் நிறநிரலில் கிடைக்கும் விவரங்களும், புறச் சிவப்பு நிறநிரலில் கிடைக்கும் விவரங்களும் ஒன்றே யாகும். ஆயினும், இராமன் நிறநிரலைப் பயன்படுத்துவதில் பல வசதிகள் உள்ளன. அவற்றில் சில.

5-2. பயன்கள் (Applications)

(1) புறச்சிவப்பு நிறநிரல் பெரும்பாலும் வாயு நிலையில் மட்டும் பயன்படும். சில நீர்மங்கள், திடப்பொருள்கள் ஆகியவற்றிற்குப் புறச்சிவப்பு நிறநிரல் பரவலாகவும், மங்கியும் (Diffuse) இருப்பதால் அளவறிதலில் பயன் படாது. அத்தகு சேர்மங்களுக்கும் இராமன் நிறநிரல் பயன்படும்.

(2) மின்முனையுடைய மூலக்கூறுகள் மட்டுமின்றி, மின் முனையற்ற (Nonpolar) O_2, N_2, Cl_2 போன்ற மூலக் கூறுகளும் இராமன் நிறநிரலைக் கொடுக்கின்றன.

எனவே, மின்முனையற்ற மூலக்கூறுகளில் சுழற்சி மற்றும் அதிர்வு மாற்றங்கள் இராமன் நிறநிரலாலேயே அறியப்படுகின்றன. புறச்சிவப்பு நிறநிரலால் இயலுவதில்லை.

(3) முக்கிய பயன்:– உட்செலுத்திய ஒளியின் அதிர்வு எண் உள்ள நிறநிரல் பகுதியிலேயே சிதறிய ஒளி நிறநிரலும் அமைந்துள்ளது. எனவே, தக்க கதிர்களைத் தெரிந்தெடுத்துச் சிதறிய கதிர்களை அவற்றின் பகுதியிலேயே (பொதுவாகப் புலனாகும் பகுதியிலேயே) நிறநிரலை உண்டாக்குமாறு செய்யலாம். இப் பகுதியில் அவற்றை ஆய்ந்தறிவது எளிது. இதற்கு இணையான புறச்சிவப்பு நிறநிரலை ஆய்வது எளிதன்று.

இக் காரணங்களால், மூலக்கூறுகளின் அமைப்பைத் தீர்மானிப்பதில் இராமன் நிறநிரல் விரிவாகப் பயன்படுகிறது.

5-3. இராமன் விளைவுக்கான காரணங்கள் (Causes of Raman effect)

உட்புகும் ஒளியினின்றும் மூலக்கூறுகள் சக்தியை உட்கவர்வதால் இராமன் விளைவு உண்டாகிறது. இதனால் குறைந்த அதிர்வு, சுழற்சி மட்டங்களிலிருந்து, உயர் மட்டங்களுக்கு மாற்றம் நிகழ்கிறது. எனவே, உட்செலுத்தப்பட்ட ஒளியினின்றும் சக்தி நீக்கப்படுவதால், அதன் சக்தி குறைந்து சிதறிய ஒளியின் அதிர்வுஎண் குறைகிறது. எனவே, பொதுவாக உண்டாகும் ஸ்டோக்ஸ் வரிகளின் தோற்றத்தை இதனால் விளக்கலாம்.

இரண்டு அதிர்வு மட்டங்கள் அல்லது சுழற்சி மட்டங்களில் ஆற்றல் வேறுபாடு,

$hc\,(\nu'_{i}-\nu'_{s})$ எனக் குறிக்கப்படுகிறது. இதில், h பிளேங்க் மாறிலி. c ஒளியின் வேகம்.

முரணிய ஸ்டோக் வரிகள் தோன்றுவதைப் பின்வருமாறு விளக்கலாம். மூலக்கூறு, சக்தியை உட்கவர்வதற்குப் பதில் வெளிவிடுகிறது. இச் சக்தி உட்செலுத்தப்பட்ட ஒளியுடன் சேர்வதால், அதன் அதிர்வுஎண் அதிகமாகிறது. எனவே, சிதறிய ஒளியின் அதிர்வுஎண் உட்செலுத்தப்பட்ட ஒளியின் அதிர்வுஎண்ணினும் அதிகமாகும். எங்ஙனம் மூலக்கூறு சக்தியை வெளிவிடுகிறது எனின், அது முதலில் சக்தியை உட்கொண்டு உயர்சக்தி மட்டத்துக்கு உயர்கிறது. பின்னர் அது தொடக்கச் சக்தி மட்டத்துக்கும் தாழ்வான மட்டத்துக்கு இறங்குகிறது. எனவே, கிளர்வுற உட்கொண்ட சக்தியினும்

அதிகச் சக்தியை வெளிவிடுகிறது. பயனுக, மூலக்கூறு சக்தியை இழக்கிறது. இம் மாற்றம் மிக அரிதாகவே நிகழ்கிறது.

5-4. குவான்ட்டம் கொள்கை அடிப்படையில், இராமன் விளைவுக்கான விளக்கம் தரலாம் (Explanation of Raman effect on the basis of Quantum theory).

E_A சக்தியைக் கொண்ட, A சக்தி மட்டத்திலுள்ள மூலக்கூறு குவான்ட்டம் கதிர் $h\nu_i$ உட்கவர்கிறது. தற்காலிகமாக X மட்டத்துக்கு உயர்கிறது. ν_i உட்புகு ஒளியின் அதிர்வெண். X மட்டத்தில் சக்தி $= E_A + h\nu_i$ மூலக்கூறு பின்னர், வேறு அதிர்வு எண் ν_s கொண்ட கதிரை வெளிவிட்டு, B மட்டத்துக்குத் தாழ்கிறது. இப்போது மூலக்கூறின் சக்தி, E_B.

எனவே, $E_B = E_A + h\nu_i - h\nu_s$

அல்லது $h\nu_i - h\nu_s = E_B - E_A$

அல்லது $h(\Delta\nu) = E_B - E_A$

அஃதாவது மூலக்கூறுக்கு மாற்றப்பட்ட சக்தி $h\Delta\nu$. இச் சக்திக்குரிய அதிர்வெண் மாற்றம் $\Delta\nu = \nu_i - \nu_s$. இம் மாற்றம் $\Delta\nu$-க்கு இராமன் அதிர்வெண் (Raman frequency) என்று பெயர்.

பொதுவாக ν_s, ν_i-ஐவிடக் குறைவாக இருக்கும். அஃதாவது மூலக்கூறு சக்தியை ஏற்றுக் கொள்கிறது ($E_B > E_A$). ஆனல், சில சமயங்களில் மூலக்கூறு உட்கவர்ந்த சக்தியைவிடக் கூடுதல் சக்தியை வெளிவிடுகிறது. விளைவு $h\nu_s > h\nu_i$. இராமன் சிதறல் வரிகளில் குறைந்த சக்தியை உடையவை அதிக அலை நீளப் பக்கத்தில் தோன்றும். இவற்றிற்கு ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் என்று பெயர். அதிகச் சக்தியையுடைய குறைந்த அலைநீளப் பக்கத்தில் தோன்றும் வரிகளுக்கு, முரணிய ஸ்டோக்ஸ் வரிகள் என்று பெயர்.

சோதனை மூலம், இராமன் அதிர்வெண் ($\Delta\nu$) எப்போதும் 200–5000 செ. மீ.$^{-1}$ அதிர்வெண் கொண்டிருப்பதாகக் காண்கிரேம். அஃதாவது, இராமன் அதிர்வெண்கள் புறச்சிவப்பு நிறநிரல் பகுதிக்குரியவை. அல்லது இராமன் சிதறலின்போது மூலக்கூறில் தோன்றும் சக்தி மாற்றங்கள் புறச்சிவப்பு நிறநிரலைக் கொடுக்கின்றன. எனவே, உட்புகு–சிதறிய ஒலிகளுக்கிடையில் உள்ள சக்தி வேறுபாடு, மூலக்கூறின் அதிர்வுச் சக்தி மட்டத்தை மாற்றுகின்றன என முடிவு செய்யலாம். ஒரு மூலக்கூறுக்கு மிகக் குறைந்த இராமன் அதிர்வெண், சமநிலை அதிர்வெண்ணுக்குச் சமமாக இருத்தல் வேண்டும்.

புறச்சிவப்பின், அடிப்படை அதிர்வுப் பட்டையின் சக்தி மாற்றம், சமன்பாடு (a) கொடுக்கப்படுகிறது.

$$\left(E_v = D\left[1 - e^{-a(r - r_0)}\right]^2\right)$$

$v = 0 \rightarrow v = 1$-க்கு, $\Delta E = h\omega - 2xh\omega = h\omega(1 - 2x)$

இச் சக்தி மாற்றம் (மிகக் குறைந்த சக்தி மாற்றம்) இராமன் விளைவில் தோன்றுவதாகக் கொண்டால்,

$$h\Delta\nu_R = h\omega(1 - 2x).$$

இராமன் அதிர்வெண் $\Delta\nu_R = \omega(1 - 2x)$

ஆனால் $\omega(1 - 2x)$, அடிப்படை அதிர்வுப் பட்டையின் மையமாகும். அங்கு நிறநிரல் வரிகள் காணப்படுவதில்லை. எனவே, இராமன் அதிர்வெண்கள், அதிர்வுப் பட்டைகளின் மையமாகும். சோதனைகள் இவற்றை உறுதிப்படுத்துகின்றன. காணப்பட்ட இராமன் அதிர்வு எண்களும், புறச்சிவப்பு நிறநிரலில் பட்டைகளின் மையமும் ஒப்பு நோக்கப்பட்டுள்ளன. விவரங்கள் அட்டவணையில் :

மூலக்கூறு	புறச்சிவப்பு [$\omega(1-2x)$]	இராமன் $\Delta\nu_R$
HCl	2886 செ. மீ.$^{-1}$	2886
NO	1879	1887
CO_2	2144*	2145
N_2	2331*	2335+
O_2	1554*	1554+

* வாயுக்களின் எலக்ட்ரான் நிறநிரலினின்றும்.

\+ நீர்ம நிலையில்.

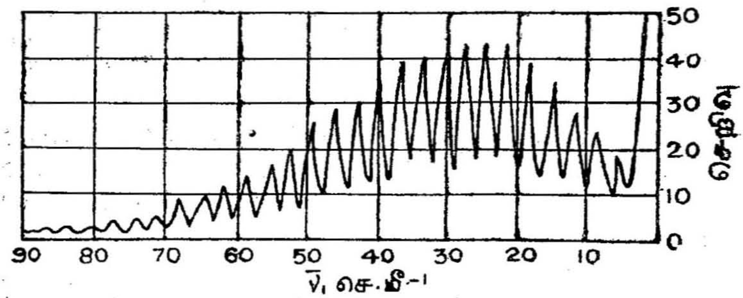
இவை, இராமன் சிதறலில் அதிர்வு மாற்றங்கள் சம்பந்தப்பட்டுள்ளன என்பதனை உறுதிப்படுத்துகின்றன. சில சமயங்களில் மிகச் சிறிய அதிர்வெண் வேறுபாட்டை உடைய இராமன் வரிகள் கிளர்வு படுத்தும் கதிர்களின் வரிக்கு அருகில் காணப்படுகின்றன. இச் சக்தி மாற்றங்கள் மிகச் சிறியவை. எனவே, இவை தூய சுழற்சி மாற்றங்களுக்குரியவையாகக் கொள்ளப்படுகின்றன. எனவே, இராமன் விளைவு, அதிர்வு, சுழற்சி ஆகிய மாற்றங்களை ஏற்படுத்தும்.

பயிற்சிகள்

(1) H_2, HD, D_2 ஆகியவற்றிற்குரிய அதிர்வுச் சக்தி மட்ட இடைவெளிகள் இராமன் நிறநிரலினின்றும் பெறப்பட்டன. அவற்றின் மதிப்பு முறையே, 4395, 3817, 3118 செ.மீ.$^{-1}$ ஆகும். ஒவ்வோர் ஐசோடோப்புக்கும் உரிய விசை மாறிலியைக் கணக்கிடுக. இவற்றினின்றும் ஐசோடோப் பதிலீட்டினால், மூலக்கூறில் எலக்ட்ரான் பண்பு மாறுவதில்லை.

பிணைப்பின் விசை மாறிலி மாறுவதில்லை என்பனவற்றை நிரூபிக்கவும். (சிறு வேறுபாடு இருப்பின் அது ஹூக்ஸ் விதியின் விசைத் தொடர்புக்குரியதெனக் கொள்வோம்).

(2) பின்வரும் படத்தில் CO_2-வுக்குரிய இராமன் சுழற்சி நிறநிரலினின்றும் அதற்குரிய நிலைம உந்தத்தைக் கணக்கிடவும். இம் மூலக்கூறில் CO பிணைப்பு நீளத்தைக் கணக்கிடவும்.



படம் 5-2.

5-5. இராமன் சிதறலின் சில குறிப்பிடத்தக்க பண்புகளும், மேலும் சில பயன்களும் (Certain characteristics of Raman Scattering and Importance).

இராமன் அதிர்வெண், உட்புகு கதிரின் அதிர்வெண்ணைப் பொறுத்ததன்று; ஊடகத்தைப் பொறுத்ததே. எனவே, எந்த வசதியான கதிரையும் பயன்படுத்தலாம். அதிர்வெண் மாற்றங்கள் புறச்சிவப்புப் பகுதியில் நிகழ்ந்தாலும், இவை கண்ணுக்குப் புலனாகும் பகுதியில் சிதறுவதன் மூலம் ஆய்ந்து தீர்மானிக்கப்படுகின்றன.

ஓர் அதிர்வு இராமன் கிளர்வுக்கு உட்படல் வேண்டுமாயின், மூலக்கூறின் அதிர்வு இயக்கம் தொடர்பான மின்முனைவாக்கம், அதிர்வின் சமநிலையில் பூஜ்யமாக இருத்தலாகாது. அஃதாவது அதிர்வின்போது மின்முனைவாக்கத்தில் மாறுதல் இருத்தல் வேண்டும். அஃதாவது, $\left(\frac{\partial \alpha}{\partial r}\right)_{r_e} \neq 0$.

புறச்சிவப்புப் பகுதியில் ஏற்றுக்கொள்ளப்படாத (ஏனெனில் $\Delta j \neq 0$) அதிர்வுப் பட்டை மையங்கள் இராமன் நிறநிரலில் நேரடியாக உண்டாகின்றன.

இராமன் சுழற்சிச் சிதறலில், குவான்ட்டம் மட்டங்கள் ஒன்றுக்குப் பதில் இரண்டாக மாறுகின்றன.

அடிப்படை அதிர்வெண்ணைப் பற்றிய விவரம் இராமன் விளைவினின்றும் கிடைப்பதால், விசைமாறிலி, நிலைமஉந்தம் போன்றவற்றைக் கண்டறிவதும் இயலும்.

இராமன் விளைவின் மிக முக்கிய பயன் கரிமச் சேர்மங்களின் அமைப்பைத் தீர்மானிப்பதாகும். புறச்சிவப்பு நிறநிரலைப் போன்றே, வெவ்வேறு பிணைப்புகளும் ஒரு குறிப்பிட்ட இராமன் அதிர்வெண்களைக் கொண்டிருக்கிறன. இவை அதிர்வு நிறநிரலில் இருப்பதைப் போன்றவையே. C—H பிணைப்பின் இராமன் அதிர்வெண் சுமார் 2800 செ.மீ.$^{-1}$ ஆகும்.

$C \equiv C$-க்குச் சுமார் 2100 செ.மீ.$^{-1}$. $C = C$-க்குச் சுமார் 1600 செ.மீ.$^{-1}$. எனவே, இராமன் சிதறல் சோதனைகள், கரிமச் சேர்மங்களின் அமைப்பை உறுதிப்படுத்துவதில் பயன்படுகின்றன.

NaCl, KCl, $CaCl_2$ போன்ற உப்புகள், இராமன் அதிர்வெண்ணைக் கொடுப்பதில்லை. ஆனால், அலோகக் குளோரைடுகளும் $HgCl_2$, Hg_2Cl_2, $ZnCl_2$ போன்றவையும் செறிவான இராமன் வரிகளைக் கொடுக்கின்றன. Hg_2Cl_2 போன்றவற்றில் அதிர்வு மட்டங்கள் இருப்பதற்கு இது சான்றாகும். இவற்றில் சக வலுப்பிணைப்பு இருப்பதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

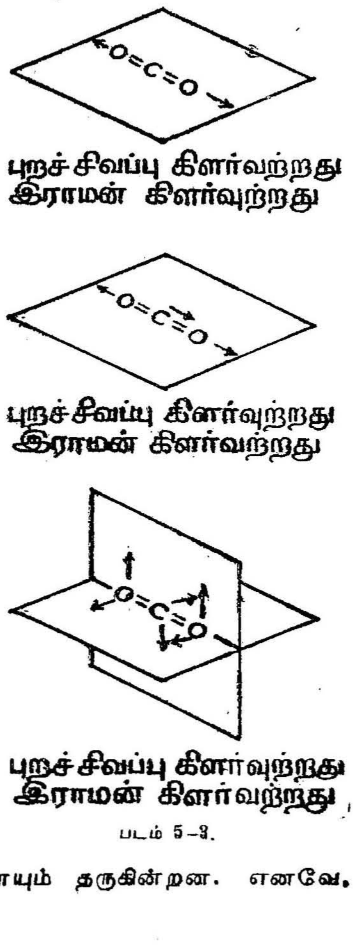
XO_4 வகைத் தொகுதிகள் ($SO_4^{=}$, SeO_4 போன்றவை) குறிப்பிட்ட இராமன் அதிர்வெண்களை உடையவை. (பகுதி 800–900 செ.மீ.$^{-1}$) ஆனால் டெல்லூரிக் அமிலத்துக்கு (Telluric acid) இராமன் அதிர்வெண் 648 செ.மீ.$^{-1}$ ஆகும்.

இது $SO_4^{=}$ போன்றவற்றினின்றும் பெரிதும் மாறுபட்டது. எனவே, டெல்லூரிக் அமிலம் TeO_4 தொகுதியையுடையதன்று. அது $Te(OH)_6H_2TeO_4 \cdot 2H_2O$ அன்று. இவை போன்ற பல்வேறு பயன்களும் உள்ளன.

புறச்சிவப்பு நிறநிரல் உண்டாவதற்கு, மூலக்கூறு நிலைத்த இருமுனைத் திருப்புத்திறம் (Permanent Dipole moment) கொண்டதாக இருத்தல் வேண்டும். இராமன் நிறநிரலுக்கு இது தேவையில்லை. அனைத்து மூலக்கூறுகளையும் முனைவாக்கத்துக்கு உட்படுத்தலாம். அவற்றின் சுழற்சி, தூண்டப்பட்ட சுழற்சி மின்முனை உந்தத்தை உண்டாக்குகிறது. எடுத்துக்காட்டு, படம் 5–2–ல் காணப்படுகிறது.

மேலும் ஒரு வேறுபாடு: இராமன் சுழற்சி விளைவு, நேர்க் கோட்டில் அமைந்த மூலக்கூறுகளுக்கு, $\Delta J = 0, \pm 2$ எனத் தெரிந்தெடு கொள்கையில் அமைந்தது. எனவே, அடுத் தடுத்த இராமன் சுழற்சி நிரல் வரிகளுக்கிடையிலுள்ள தூரம் $4\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)$-க்குச் சமமாகும். ஆனால் உட்கவர் நிறநிரலுக்கு இது $2\left(\frac{h^2}{8\pi^2 I}\right)$ ஆகும்.

சிக்கலான மூலக்கூறுகளுக்கு இராமன் அதிர்வு நிரல் உட்கவர் நிரலைப் போன்ற அமைப்பையே கொண்டுள்ளது. இரு முறை களிலும், அதிர்வுச் சக்தி மட்ட நிரல்வரிகள் ஒத்துள்ளன. சீர்மை யமைப்புடைய மூலக்கூறுகளை எடுத்துக்கொண்டால் இரு முறை களுக்கும் உள்ள வேறுபாடு தெளிவாகும். எடுத்துக் காட்டாக, ஒரே மாதிரியான இரண்டு அணுக்களைக் கொண்ட நைட்ரஜன் மூலக்கூறு போன் றவை, அலைவு மின் முனை வாக்கத்தை உண்டாக்கு கின்றன. மூலக்கூறு அதிக மாகவோ குறைவாகவோ மின் முனை வாக்கத்துக்கு உள்ளா கிறது. நீளம் அதிகமாக உள்ள போதே இவ்வாறு நிகழ்கிறது. எனவே, ஓர் அலைவுறும் தூண் டல் இரு முனை உண்டாகிறது. எனவே, இராமன் அதிர்வு நிறநிரல் உண்டாகிறது. ஆனால் உட்கவர் நிறநிரல் உண்டாவ தில்லை. சீர்மை மையத்தைக் கொண்ட மூலக் கூறுகளுக்கு இராமன் நிறநிரல், மூலக்கூறு களின் சீர்மை அதிர்வுகளைப் பற்றிய விவரங்களையும், உட் கவர் நிறநிரல் சீர்மையற்ற அதிர்வுகளைப் பற்றிய விவரங்களையும் தருகின்றன. எனவே,



படம் 5-3.

ஒன்றுக்கொன்று உறுதுணையாகின்றன. பொதுவாக அமைப்புத் தெரியாத ஒரு மூலக்கூறின் சீர்மை, வடிவம் ஆகியவற்றை அறிய, இவ்விரு முறைகளும் பயன்படுகின்றன. படத்தில் (படம் 5-3) கொடுக்கப்பட்ட விவரங்கள் CO_2 மூலக்கூறுக்கு, நேர்க்கோட்டுச் சீர்மை யமைப்பைத் தருகின்றன; வளைந்த, சீர்மையற்ற அமைப்பன்று என உறுதிப்படுத்துகின்றன.

6. X-கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல்
(X-Ray Diffraction)

6–1. அறிமுகம் (Introduction)

படிகத் திண்மங்களின் அக அமைப்புகளை அறிவதற்கு *X*–கதிர்கள் பயன்படுகின்றன. இதைப்பற்றி விளக்கமாக அறிவதற்குச் சில அடிப்படைக் கருத்துகளை நாம் புரிந்து கொள்ளல் வேண்டும். அவையாவன :—

திண்மங்களின் பொதுவான பண்புகள் :

திண்மங்கள் வரையறுக்கப்பட்ட உருவம், குறிப்பிடத்தக்க அளவு வலிமை நெகிழாத் தன்மை ஆகியவற்றை உடையவை. நெகிழாத் தன்மைக்குக் காரணம் அணுக்கள். அயனிகளுக்கிடையே சலனமற்ற தன்மையாகும். இவ் வணுக்கள், அயனிகள் ஆகியவை ஒரு சராசரி இடத்தில் நிலைத்து, அதனின்றும் அதிர்வுறுகின்றன, இவ் வலகுகளுக்கிடையில் ஈர்ப்பு விசைகள் மிக அதிகமாகும்.

திண்மங்களைப் பொதுவாகப் படிகங்கள் என்றும், தூள்கள் என்றும் வகைப்படுத்துகிறோம், ஒரு படிகத் திண்மத்தில் அணுக்கள் மாறாமல், திரும்பத் திரும்ப வரும் ஓர் ஒழுங்கில் அமைந்துள்ளன. இதன் விளைவாகப் படிகத் திண்மம், அதற்கே உரிய வடிவ அமைப்பைப் பெறுகிறது. படிகங்கள், தளப்பிளவை (Plane fracture) அல்லது முறிவை உடையவை. கூரிய உருகு நிலை உடையவை.

தூள்கள் குறிப்பிட்ட வடிவ அமைப்பை உடையவையல்ல, அவற்றை மிகை குளிர்வு நீர்மங்களாகக் கொள்ளலாம்; அதிகப் பாகுநிலை உடையவை. அவை தளப்பிளவு (Conchoidal) முறிவுடையவை அல்ல; கூரிய உருகுநிலை யற்றவை.

6–2. படிகங்கள் (Crystals)

தளமாக அமைந்த, புறப்பரப்புகளால் கட்டப்பட்டவை. வரையறுக்கப்பட்ட திட்டத்தில் அமைந்தவை. அலகுகளின் அகஅமைப்பைப் பிரதிபலிப்பவையே புறஅமைப்புகள். புறப்பரப்பு

களுக்குப் பக்கங்கள் (Surfaces) என்று பெயர். இரு பக்கங்கள் வெட்டிக் கொள்ளும் பரப்புக்கு (இடத்துக்கு) ஓரம் (Edge) என்று பெயர். இரு வெட்டிக் கொள்ளும் பக்கங்களுக்குச் செங்குத்துக் கோடுகளின் இடையிலுள்ள கோணம் பக்க இடைக்கோணம் (Interfacial angle) எனப்படும். ஒரு படிகம், உருகிய நிலை, கரைசல் அல்லது வாயு நிலையிலிருந்து அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் பக்கங்களில் படிந்து உண்டாகும். இவ் வணுக்கள் அல்லது அயனிகள் ஒரு குறிப்பிட்ட பக்கத்தில் அதிகமாகப் படிந்தால், அப் பக்கம் மற்றப் பக்கங்களுடன் ஒப்பிடப் பரப்பில் அதிகமாகாது. அதிகப் பரப்புள்ள பக்கங்கள் அணுக்கள் அல்லது அயனிகள் படியும் வேகத்தில் குறைந்தவை. படிகத் திண்மங் களின் வரையறுக்கப்பட்ட வடிவ அமைப்புகள், பண்புகள் ஆகியவற்றை அறிதலுக்குப் படிகவியல் (Crystallography) என்று பெயர்.

6-3. படிகவியல் விதிகள் (Laws of Crystallography)

படிகவியலில் மூன்று அடிப்படை விதிகளை அறிந்து கொள்வது அவசியம். இவை யாவும், படிகங்களின் அமைப்பு அல்லது உரு பற்றியவை. அவற்றின் வெளித் தன்மைகளி லிருந்தே பெறப்பட்டவை. அவையான :

(1) பக்க இடைக் கோணங்கள் மாறுதவை எனும் ஸ்டெனோவின் விதி (Steno's Law of Constancy of Interfacial angles).

(2) 'ஹாயின்' குறுக்கு வெட்டு விகிதம் மாறு விதி (Hauy's Law of Rational Intercepts)

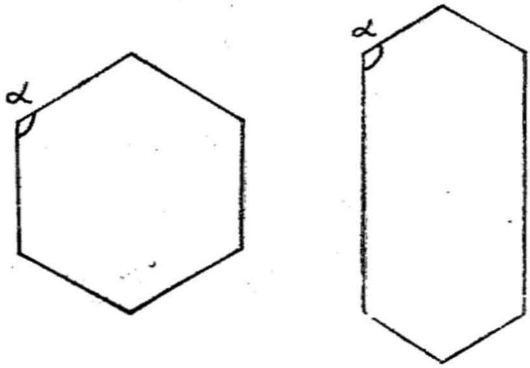
(3) சீர்மை மாறு விதி (Law of Constancy of Symmetry)

6-3·1. ஸ்டெனோவின் விதி (Steno's law)–பக்க இடைக்கோணம் மாறு விதி

ஒரே பொருளின் பல்வேறு படிகங்களில், இரு ஒத்த பக்கங் களுக்கிடையில் உள்ள கோணம் மாறுதது. பெரும்பாலும், படிக பக்கங்கள் சமமாகப் பருப்பதில்லை. எனவே, படிக உருவங்கள் வெவ்வேறாக இருக்கும். ஆனால் இரண்டு ஒத்த பக்கங்களுக் கிடையில் உள்ள இடைக் கோணங்கள் சமமாகும்.

படத்தில் இரண்டு படிகங்கங்கள் இரு பரிமாண அமைப்பில் (Two Dimensions) காட்டப்பட்டுள்ளன. வடிவங்கள் வெவ் வேறு. ஆனால் கோணங்கள் சமம். வெளி அமைப்பு,

அணுக்கள் அல்லது அயனிகள், படியும் வேகத்தைப் பொறுத்தது. எடுத்துக்காட்டாக, நீர்க்கரைசலில் சோடியம் குளோரைடு கன



படம் 6–1.

சதுரமாகப் படிகமாகிறது. யூரியாக் கரைசலில் எண்முகியாகப் (Octahedron) படிகமாகிறது.

6-3·2. ஹாயின் விதி (Hauy's law) — குறுக்கு வெட்டு விகிதம் மாறு விதி.

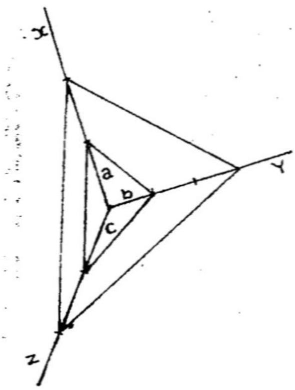
படிகங்களின் புறத்தோற்றம், கட்டலகுகளின் ஒழுங்கான உள்ளமைப்பின் பிரதிபலிப்பேயாகும் என 1784–ல் ஹாய் கூறினார். இதுவே படிகவியலின் அடிப்படையும், படிக அமைப்புகளின் ஆதாரமும் ஆகும். ஹாயின் இக் கருத்து ஒரு நூற்றாண்டுக்குப் பின் உறுதியாயிற்று. *X*–கதிர் ஆய்வினால் படிகங்களின் அணுக்களின் அக அமைப்புத் தெரிந்த பின் இஃது உறுதியானது.

எனவே, ஒரு படிகம் பெருவாரியான சிறு படிகங்களால் ஆனது. ஒரு படிகத்தைத் தொடர்ந்து, தக்கவாறு பிரித்துக் கொண்டே போனால், மேலும் மேலும் சிறு படிகங்கள் கிடைக்கின்றன. ஒவ்வொரு படிகமும் பெரிய படிகத்தினை முழுதும் ஒத்தவையாகும். இங்ஙனம் பிரித்துக் கொண்டே போனால், மேலும் பகுக்க முடியாத ஒரு சிறு படிகத்தைப் பெறலாம். மேலும் பகுத்தால், அவையும் மூலக்கூறுகள்தாம் கிடைக்கும். மேலும் பிரிக்க முடியாத தனி ஒரு படிகத்துக்கு, அலகுக் கூடு (Unit cell) என்று பெயர்.

அடங்கியுள்ள அணுக்களின் ஒழுங்கான தன்மையே, ஹாயைக் குறுக்குவெட்டு விகிதம் மாறுவிதியைக் கொடுக்கத்

தூண்டியது. ஒரு படிகத்தின் வடிவை விவரிக்க, ஒரே தளத்தில் அமையாத மூன்று அச்சுகள் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. இவற்றிக்குப் படிகவியல் அச்சுகள் என்று பெயர். இவை எந்த விதக் காரணமுமின்றி எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. இவை படிகத்தின் முக்கிய பக்கங்களுடன் மேற்பொருந்தலாம் அல்லது அவற்றிற்கு இணையாக இருக்கலாம். இவ் வச்சுகள் ஒன்றிற் கொன்று நேர்க்கோணத்தில் (90°–யில்) இருக்கலாம் அல்லது ஏதாவது ஒரு குறிப்பிட்ட கோணத்தில் இருக்கலாம். படிகத்தின் எந்த ஒரு பக்கமும், ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட அச்சுகளை வெட்டலாம். தேவையானால் பக்கத்தை நீட்டினால் வெட்டலாம். மூன்று அச்சுகளையும் வெட்டும் ஒரு பக்கத்தை நியமப் பக்கமாக எடுத்துக்கொள்ளலாம். இப் பக்கம் மூன்று அச்சுகளையும் வெட்டும் புள்ளிகளையும் எடுத்துக்கொள்வோம். தொடக்கத்தி லிருந்து இப் புள்ளிகளுக்கு உள்ள நீளம் குறுக்குவெட்டு நீளம் (Intercept) எனப்படும். இப் பக்கத்தால் உண்டாக்கப்படும் குறுக்கு வெட்டு நீளங்களை a, b, c எனக் கொள்வோம். வேறு ஒரு பக்கம் மூன்று அச்சுகளை x, y, z எனும் தூரங்களில் வெட் டினால், $x : y : z = ha : kb : lc$ என இருக்கும். h, k, l ஆகியவை சிறு முழு எண்கள் (1, 2, 3 போன்றவை).

அஃதாவது, அனைத்துப் பக்கங்களும் ஓர் அச்சை ஒன்றுக் கொன்று முழு எண் விகிதம் உள்ள தூரத்தில் வெட்டுகின்றன. இதுதான் குறுக்கு வெட்டு விகிதம் மாறா விதி யாகும்.



படம் 6-2.

ஒவ்வோர் அச்சுக்கும், ஓர் அலகு நீளம் உள்ளது. இதன் அடிப்படை யில், அதே அச்சின் மேல் மற்றப் பக்கங்களின் குறுக்கு வெட்டுகளை முழு எண்ணாகக் கொடுக்கலாம். படிகத்தின் மூன்று வெவ்வேறு அச்சு களுக்கு இவ் விகிதம் அவ்வாறாயும், அல்லது வெவ்வேறாயும் இருக்கலாம். ஆனால் அலகுகளின் விகிதம் $(a : b : c)$ வெவ்வேறு அச்சுகளின் மேல் சமமாகும்.

ஒரு பக்கம் மூன்று அச்சுகளின் மேல் x', y', z' எனக் கொள் வோம். இதன் நியமக் குறுக்கு வெட்டுகள் a, b, c எனக் கொள் வோம். $x' : y' : z' = 2a : b : 2c$ என இருக்கும். எனவே, நியமத்தின் அடிப்படையில் விகிதம் 2 : 1 : 2 ஆகும்.

இவ் விகிதங்கள் படிகத்தின் ஏதாவதொரு தளத்தைக் குறிப்பிடுகின்றன, இவ் வெண்களுக்குத் தளத்தின் வீஸ் எண்கள் (Weiss indices) என்று பெயர். இத் தளம் ஓர் அச்சுக்கு இணையாக இருந்தால், தளம் Z அச்சை எல்லையறு புள்ளியில் வெட்டும். குறுக்கு வெட்டுகளின் விகிதம் ($x : y : z = 2a : b : \infty c$. இங்ஙனம் கூறினால் இது நம்பத்தக்கதன்று. எனவே, இவற்றின் தலைகீழான மில்லர் எண்கள் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகின்றன. $2a : b : 2c$ வீஸ் விகிதமுள்ள தளத்தின் மில்லர் எண்கள் $\frac{1}{2} : 1 : \frac{1}{2}$ அஃதாவது $1 : 2 : 1$ ஆகும். இது 1 2 1 பக்கம் எனப்படும்.

இவ்வாறே, ஓர் அச்சுக்கு நேர்க்கோணத்திலும், மற்ற இரண்டுக்கு இணையாகவும் உள்ள தளத்துக்கு, வீஸ் எண்கள் $a : \infty b : \infty c$ ஆகும்.

$1 : \infty : \infty$ (வீஸ்)

$1 : 0 : 0$ (மில்லர்)

ஒரு தளம், (—) பக்கத்தில், குறுக்கு வெட்டினால், $(a : -b : \infty c)$ மில்லர் எண் $1\bar{1}0$ ஆகும். தலைமேல் உள்ள கோடு ($\bar{1}$), தளம் (—) பக்கத்தில் வெட்டுகிறது என்பதைக் குறிக்கும். $\bar{1}$ என்பது — 1 என்பதைக் குறிக்கும்,

குறுக்குவெட்டு மாறு விகித விதியைப் பின்வருமாறு குறிப்பிடலாம். எந்த ஒரு படிகத்துக்கும், ஒரு குறிப்பிட்ட அச்சுத் தொகுதி (Set of axes) யுள்ளது. அதன் அடிப்படையில், இயற்கையில் உள்ள அனைத்துப் பக்கங்களும் முழுஎண் தலைகீழ் குறுக்கு வெட்டு விகிதம் உள்ளது (hkl). ஒரு கன சதுரத்தின் பக்கங்களின் மில்லர் எண்களாவன: எண்முகியின் எட்டு பக்கங்களுக்குரிய மில்லர் எண்களாவன :

$$111,\ \bar{1}11,\ 1\bar{1}1,\ 11\bar{1},\ \bar{1}\bar{1}1,\ \bar{1}1\bar{1},\ 1\bar{1}\bar{1},\ \bar{1}\bar{1}\bar{1}$$

6-3.3. சீர்மை மாறு விதி (Law of Symmetry)

பல படிகங்கள், நம் கண்ணுக்கு ஒரு சீரான அமைப்பைக் காட்டுகின்றன. இச் சீர்மை, தளம், கோடு அல்லது புள்ளிக் குரியதாகும். தளச் சீர்மை என்பது கற்பனையால், படிகத்தை ஒன்றுக்கொன்று ஆடிப் பிம்பமான இரு பாதிகளாகப் பிரிக்கும் தளத்தைக் கொண்டிருப்பதாகும்.

ஒரு வரிச் சீர்மை என்பது ஒரு கற்பனைக் கோடாகும். இக் கோடு படிகத்தின் நடுவில் செல்லும்போது, படிகத்தை 360°

கோணத்தில் சுழற்றினால், ஒன்றுக்கு மேற்பட்ட தடவைகளில், படிகம் ஒன்றுபோலத் தெரியும். இரண்டு, மூன்று, நான்கு அல்லது ஆறு முறை ஒன்றுபோலத் தெரியும் சீர்மை வரிகள் உள்ளன. இவ் வரிக்குச் சீர்மைவரி என்று பெயர் (Line of Symmetry).

ஒரு முழு (360) சுழற்சிக்குள் எவ்வளவு முறை மாருதது போல் தெரிகிறது என்பதைப் பொறுத்துச் சீர்மை வரிக்கு இருமை, மும்மை, நான்கிமை ... அச்சு என்று பெயர்.

ஒரு படிகத்தில் ஒரு புள்ளியின் இரு பக்கங்களிலும் சம தூரத்தில் ஒத்த பக்கங்கள் இருந்தால், அப் புள்ளிக்குச் சீர்மைப் புள்ளி என்று பெயர். படிகத்துக்குச் சீர்மைப் புள்ளியுடைய படிகம் என்று பெயர். ஒரு படிகத்துக்கு ஒரே ஒரு சீர்மைப் புள்ளிதான் உண்டு (Centre of Symmetry).

சீர்மைத் தளங்கள், அச்சு அல்லது வரிச் சீர்மை, சீர்மைப் புள்ளி ஆகியவற்றின் மொத்த எண்ணிக்கைக்குச்சீர்மை மூலங்கள் (Elements of Symmetry) என்று பெயர். கன சதுரம்தான் அதிகச் சீர்மையுடையது. அதற்கு 13 சீர்மை அச்சுகளும் (மூன்று நான்கிமை, நான்கு மும்மை, ஆறு இருமை), ஒன்பது சீர்மைத் தளங்களும், ஒரு சீர்மைப் புள்ளியும் உள்ளன. அஃதாவது, மொத்தம் 23 சீர்மை மூலங்கள் உள்ளன. முழுதும் அமைந்த ஒரு படிகத்தில்தான், அனைத்துச் சீர்மை மூலங்களும் தெளிவாக இருக்கும். பெரும்பாலானவற்றில், சில பக்கங்கள் மற்றவற்றைக் காட்டிலும் தெளிவாக உண்டாகி யிருக்கும்.

6-4. படிக வகைகள் (Crystal systems)

ஒரு படிகத்தைப் பார்த்தவுடனேயே, அதன் பக்கங்களின் ஒழுங்கான அமைப்பே அதில் உள்ள சீர்மையை நம் மனத்துக்குக் கொண்டு வருகிறது. இத்தகைய பக்கங்களின் அமைப்புக்குப் படிக வடிவம் (Form of a Crystal) என்று பெயர். எடுத்துக் காட்டு: எண்முகியின் எட்டுப் பக்கங்கள், கன சதுரத்தின் ஆறு பக்கங்கள் ஆகியவை. அனைத்து வடிவங்களையும், 32 வகைகளாகப் (புள்ளித் தொகுதிகளாக-Point groups) பிரிக்கலாம். ஒவ்வொரு வகையும், ஒரே சீர்மை மூலங்களைக் கொண்டிருக்கும். எனவே, கொள்கை அளவில் இயலக்கூடிய சீர்மை மூலக் கூட்டுகள் 32 மட்டுமே.

மாருக, பார்வை அச்சு – அடிப்படையில் (பக்கங்களைக் குறிக்கும்) 32 வகைகளை 7 பெரும் பிரிவுகளுக்குள் (Systems) அடக்கலாம். ஏதாவது ஒரு வகையில் அடங்கும் படிகங்கள்,

படிக அமைப்பின் வகை	அச்சுக் கோணங்கள்	அச்சு விகிதங்கள்	(குறைந்தது) சீர்மை அச்சுகளின் எண்ணிக்கை	எடுத்துக்காட்டு
கன சதுரம்	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	2 மும்மை அச்சுகள்	NaCl, Ag, வைரம்
நான்முகி அமைப்பு	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	1 நான்கிமை அச்சு	Sn, SnO_2
ஆர்த்தோ சாய்சதுரம்	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	2 இருமை அச்சுகள்	$BaSO_4$, KNO_3
ஒரு சரிவு வடிவம் (ஊசிப் படிகம்)	$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	1 இருமை அச்சு	ஜிப்சம்
ராம்போஹெட்ரல்	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$	1 மும்மை அச்சு	$NaNO_3$, பனிக்கட்டி, Sb
அறுகோன அமைப்பு	$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a = b \neq c$	1 அறுமை அச்சு	க்ராஃபைட், க்வார்ட்ஸ், Zn
முச்சரிவு வடிவம்	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	சீர்மை அச்சு 0	$K_2Cr_2O_7$, $CuSO_4 5H_2O$

அட்டவணை 6–1.

உருவம், பருமன், சீர்மை மூலங்கள் ஆகியவற்றில் வேறுபட்டிருக்கலாம். ஆனால் அவற்றின் அச்சு விகிதங்களும், அச்சுக் கோணங்களும் சமமாகும். எடுத்துக்காட்டு: எண்முகி என்பது 111 தளம் மட்டும் வளர்ந்த கனசதுர மாகும். ஏழு பெரும் பிரிவுகளின் பண்புகள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. மூன்று அச்சுகளின் குறுக்குவெட்டு நீளங்கள் a, b, c எனவும், அவற்றின் அச்சுக்கோணங்கள் α, β, γ எனவும் குறிக்கப்படுகின்றன. இவ்வேழு வகைகளிலும் நேர்க்கோண அச்சுகளையும், சம குறுக்குவெட்டு நீளமும் கொண்ட கனசதுர வகையே அதிகச் சீர்மையுடையதாகும்.

படிகத்தின் புறஉருவம் (Habit) அதன் முன்னோடி (Primitive) அமைப்பின் திருத்தமாகும்.

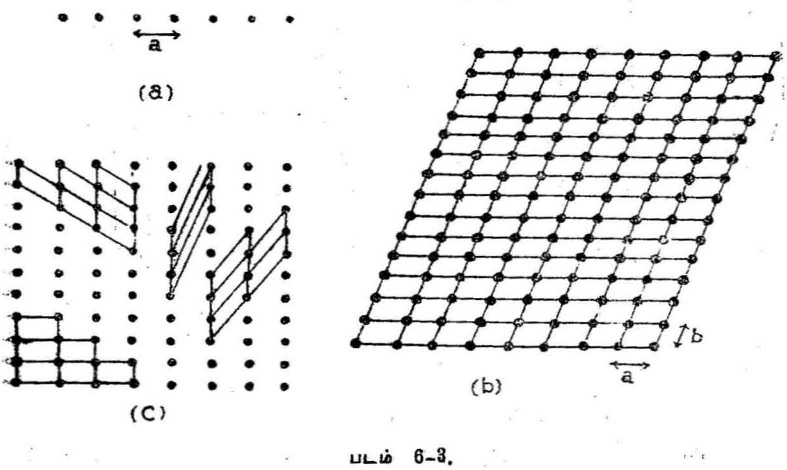
6-5. படிகக் கூடமைப்புகள் (Crystal Lattices)

படிகத்தின் புறத்தோற்றமே, உள்ஒழுங்கைக் காட்டுகின்றது. இதினின்றும் புள்ளி வரிகள் எண்ணம் எழுந்தது. படிக வரி அமைப்பு என்பது, புறவெளியில் எல்லையறு புள்ளித் தொகுதிகள் மீண்டும் மீண்டும் அமைந்திருப்பதாகும். ஒரு நேர்க்கோட்டில் a இடைவெளியில் புள்ளிகள் மீண்டும் மீண்டும் அமைந்திருந்தால், அஃது ஒருபரிமாண வரிஅமைப்பு (One dimensional lattice) ஆகும். ஒன்று போலவே. சம இடைவெளியில் அமைந்த விளக்குக் கம்பங்கள் அல்லது தந்திக் கப்பங்களை இதற்கு மேற்கோள் காட்டலாம். இத்தகைய வரிஅமைப்பின் பண்பு யாதெனில், ஒவ்வொரு புள்ளியும் (அல்லது விளக்கு அல்லது தந்திக் கம்பமும்) அதைப் போன்ற மற்ற எந்தப் புள்ளியுடனும் ஒத்திருக்கும். எந்த இரு புள்ளிகளுக்கும் இடையில் உள்ள தூரம், a–யின் முழுஎண் மடங்குகளாகும்.

ஒரு புள்ளித் தொகுதி ஒரு தளத்தில் ஒழுங்காக அமைந்திருந்தால், அஃது ஓர் இருபரிமாண வரிஅமைப்பைக் (Two Dimensional lattice) குறிக்கும். ஒரு தேயிலைத் தோட்டத்தில், தேயிலை மரங்கள் அல்லது ஜப்பான் நடவுமுறையில் பயிர்கள் அமைந்திருப்பது இதற்கு ஓர் எடுத்துக்காட்டாகும். ஒரு தேயிலைத் தோட்டத்தில் ஏதாவது ஒரு வரிசையில் சம தூரத்தில் அமைந்த சில மரங்களை அல்லது செடிகளை எடுத்துக்கொண்டு அவற்றிற்கு இணையாக ஏதாவது இரு திசைகளில் கோடுகள் வரைந்தால், தோட்டம் முழுவதும் பல ஒத்த இணைகரங்களாகப் பிரிக்கப்படும். எந்தச் செடியில் தொடங்குகிறோம் என்பதைப் பொறுத்து இணைகரங்கள் அமைவதில்லை. எந்தச் செடியில் ஆரம்பித்தாலும்

இணைகரங்கள் கிடைக்கும். இணைகரங்களின் பருமனும் உருவமும், நாம் இணைகோடுகளை வரைய எடுத்துக்கொள்ளும் முறையைப் பொறுத்து அமையும் படங்கள் ஒன்று போலவே உள்ள புள்ளிகள் அனைத்தும் ஒரே மாதிரி சூழலில் இருக்கும். இணைகரங்களின் பக்க நீளங்கள் *a*–யும் *b*–யும் முன்னோடி அளவுகள் (Primitive translations) எனப்படும். ஒரு புள்ளியி லிருந்து, வேறு எந்தப் புள்ளிக்குச் செல்லவேண்டுமானாலும், *a*, *b* ஆகியவற்றாலும், இணைகரத்தின் பக்கங்களுக்கிடையில் உள்ள கோணத்தாலும் அதனைக் குறிக்கலாம்.

இருவெளியில் கையாளும் முறையை மூன்று பரிமாணங் களிலும் (Three dimensions) கையாளலாம். இங்ஙனம் கையாண் டால் கிடைப்பது முப்பரிமாணக் கூடமைப்பு (Three dimensional lattice or space lattice–புறவெளிவரி அமைப்பு) ஆகும். ஒத்த புள்ளிகள் ஒரே தளத்தில் அல்லாத இணைகோடுகளால் சேர்க்கப் பட்டால், புறவெளி வரிஅமைப்புப் பல சாய்சதுரங்களை அலகுக் கூடுகளாகக் கொண்டிருக்கும். இவையனைத்தும் ஒத்தவை

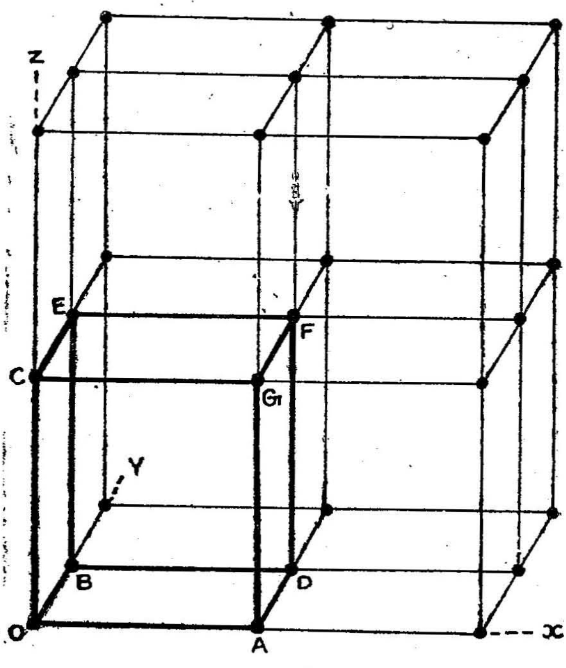


படம் 6–3.

புறவெளி அமைப்பில் அனைத்துப் புள்ளிகளும் ஒரே மாதிரியான சூழலைக் கொண்டிருக்கும். அலகுக் கூட்டின் உருவம், நாம் புள்ளி களை எங்ஙனம் சேர்க்கிறோம் என்பதைப் பொறுத்து அமையும். புறவெளி அமைப்பில் புள்ளிகளை, அணுக்கள் அல்லது அயனி களால் பதிலீடு செய்தால், படிகஅமைப்புக் கிடைக்கும். ஒரு புற வெளிஅமைப்பு என்பது புள்ளிகள் ஒழுங்குறஅமைந்திருப்பதாகும்.

படிகத்தில் ஒவ்வொரு புள்ளியும், அணு அல்லது அயனியால் பதிலீடு செய்யப்பட்டிருக்கும்.

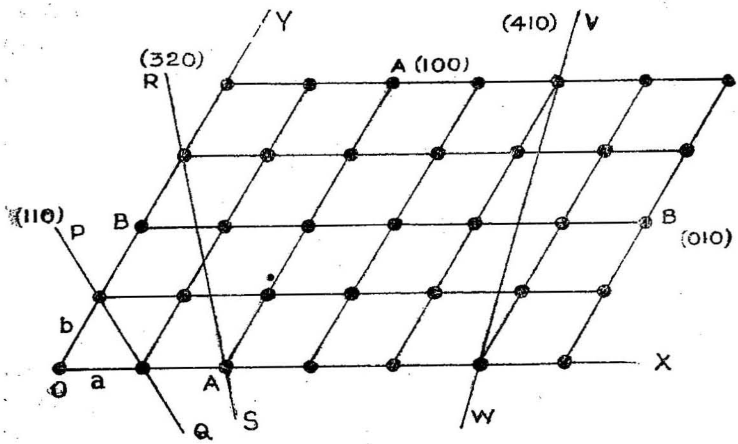
ஓர் அலகுக்கூடு அல்லது ஏதாவது புறவெளி அமைப்பை விவரிக்க, மூன்றும் ஒரே தளத்தில் இல்லாத அக்சுகளை எடுத்துக் கொள்வோம். ஒவ்வோர் அச்சிலும் வரையறுக்கப்பட்ட அலகு நீளங்களை எடுத்துக்கொள்வோம். எந்த மூன்று அச்சுகளை வேண்டுமானாலும் எடுத்துக் கொள்ளலாம். ஆனால் வசதியை முன்னிட்டு, அலகுக்கூட்டின் ஓரங்களுக்கு இணையான அச்சுகளை எடுத்துக் கொள்கிறோம்.



படம் 6–4.

படத்தில் *OX*, *OY*, *OZ* ஆகியவை அச்சுகள். *OADFEC* (தடித்த கோடிட்ட) அலகுக்கூடு ஆகும். அலகுக் கூடுகளும், புறவெளிப் புள்ளிகளும் திரும்பத் திரும்ப அமைவது படத்திலிருந்து தெள்ளென விளங்கும். அலகுக்கூட்டின் அனைத்து ஓரங்களும் சமம் என்று சொல்வதற்கில்லை. ஓரங்களின் நீளங்களும், அச்சுகளின் இடைக் கோணங்களும் அலகுக் கூட்டை விவரிக்கின்றன. *a*, *b*, *c* ஆகிய திசையமை அளவுகள் அடிப்படை அலகுகள் ஆகும். இவற்றின் அடிப்படையில்தான் வேறு

காந்தப் புள்ளியையோ, புள்ளித் தொகுதியையோ விவரிக்க முடியும்.



படம் 6–5.

படத்தைப் பார்த்தால், பல வரிப்புள்ளிகள் ஏதாவது ஒரு தளத்தில் இருக்கக் காணலாம். இப் புள்ளிகள் சம இடைவெளியில் அமைந்த இணைதளங்களில் பலவாறு அமைக்கப்பட்டிருக்கலாம். இவற்றிற்குக் கூட்டின் (Lattice) வரித் தளங்கள் என்று பெயர். படிகப் பக்கங்கள் இவற்றையே குறிக்கின்றன. படிகத்தின் முக்கிய பக்கங்கள் அதிகச் செறிவில் கூடமைப்புப் புள்ளிகளைக் கொண்டுள்ள தளங்களாகும். படத்தில் இரு பரிமாணத்தில் (XY) அமைந்த தளத்தில் a, b அலகுகளையுடைய OX, OY அச்சுகளில் அமைந்த புறவெளி கூடமைப்பைக் குறிக்கும். மற்றோர் அச்சு OZ. இவ் விரண்டுக்கும் செங்குத்தாக இருப்பதாகக் கொள்ளலாம். அச்சுகள் OX, OY–க்கு இணையான கூடமைப்புத் தளங்களில் அதிகப் புள்ளிகள் உள்ளன. (எடுத்துக்காட்டு: AA, BB போன்றவை படிகத்தின் பக்கங்களாக இருக்கலாம். AA–யிக்கு இணையான தளங்கள் $\bar{X}$ அச்சை a–யின் சில முழுஎண் மதிப்புகளில் வெட்டுகின்றன. மற்ற இரண்டு அச்சுகளை அவை எல்லையறு நிலையில் வெட்டுகின்றன. எனவே, குறுக்குவெட்டிகளின் விகிதம் $a : \infty : \infty$ ஆகும். இது மில்லர் குறிப்படி 1 0 0 தளமாகும். BB–யிக்கு இணையான தளங்கள் Y அச்சை b–யின் முழு எண் மதிப்புகளில் வெட்டுகின்றன. மற்ற இரண்டு அச்சுகளையும் அவை முடிவிலா இடத்தில் வெட்டுகின்றன. அத்தகைய தளங்களின் மில்லர் குறிப்பு 0 1 0 ஆகும்.

தள.ம் PQ–வும், அதன் இணை தளங்களும் X, Y ஆகிய அச்சுகளில் குறுக்கு வெட்டுகள் a, b–யைக் கொண்டிருக்கும். அவை Z அச்சுக்கு இணையானவை. இத்தகைய தளங்களுக்கு மில்லர் காட்டிகள் 1 1 0 ஆக இருக்கலாம். இது போலவே RS (3 2 0) தளமாகும். VW (4 1 0) தளமாகும். இத் தளங்கள் குறைந்த எண்ணிக்கையிலான கூடமைப்புப் புள்ளிகளை மட்டுமே கொண்டிருக்கின்றன. எனவே, இவை படிகப் பக்கங்களாக இருக்க வாய்ப்பு அதிகமில்லை. எனவே, இக் கூடமைப்புக் கருத்து, பக்கங்களை விகிதக் குறுக்குவெட்டுகளாக இயம்ப வழி வகுக்கிறது. எனவே, ஹாயின் விதி உறுதிப்படுத்தப்படுகிறது.

6-6. படிகங்களும், X-கதிர்களும் (Crystals and X-Rays)

இதுகாறும் படிகங்களைப்பற்றிச் சில அடிப்படை விவரங்களை அறிந்தோம். இவற்றின் (அவசியம்) தேவை என்னவெனில், X–கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல், படிகங்களின் அக அமைப்பை அறிவதில் எங்ஙனம் பயன்படுகிறது என்பதனை அறிய, இவ் வடிப்படை விவரங்கள் மிகவும் பயனுடையவை என்பதே. இனி X–கதிர்களின் பண்புகள், பயன்கள் ஆகியவற்றைக் காண்போம்.

இந் நூற்றுண்டின் முதல் பத்தாண்டுக் காலத்தில் X-கதிர்கள், குறைந்த அலைநீளத்தைக் கொண்ட ஒளிக்கதிர்களே என அறியப்பட்டது. அவற்றின் அலைநீளம் சுமார் $10^{-8} - 10^{-9}$ செ.மீ. சென்டிமீட்டருக்கு 10^{8} வரிகளைக் கொண்ட கீற்றணியைப் பெற இயலாத காரணத்தால், இவ் வுண்மையை விளிம்பு வளைவடைதல் சோதனைகள் உறுதிப்படுத்துவதற்கு இயலவில்லை. அதே காலத்தில் படிகங்கள், அணுக்கள் அல்லது அயனிகளைப் பரிமாணக் கூடமைப்பில் ஒழுங்காகக் கொண்டிருப்பவை எனும் கருத்தும் இருந்தது. சில தோராய மதிப்பீடுகள் மூலம் அணுஇடைத் தூரங்களும் சுமார் 10^{-8} செ.மீ. என அறியப்பட்டது. இம் மதிப்பீட்டுக்கான எடுத்துக்காட்டு ஒன்றினைக் காண்போம். M மூலக்கூறு எடையும், ρ அடர்த்தியும் கொண்ட ஒரு பொருள் ஒரு கனசதுர வடிவில் இருப்பதாகக் கொள்வோம். 1 கிராம் மூலக்கூறு எடையுடைய அக் கனசதுரத்தின் பக்கத்தின் நீளம் $\alpha = \left(\frac{M}{\rho}\right)\frac{1}{3}$ ஆகும்.

பொருளின் அணுக்கள் ஓர் எளிய கனசதுரக் கூடமைப்பில் இருப்பதாகக் கொள்வோம். எனில், படிகத்தின் எந்த ஓரம் அல்லது பக்கத்தில் அமைந்துள்ள அணுக்களின் எண்ணிக்கை $\sqrt[3]{N_0}$ ஆகும். இங்கு N_0, அவொகேட்ரோவின் எண்.

படிகத்தில் அணுக்களின் இடைத் தூரம்,

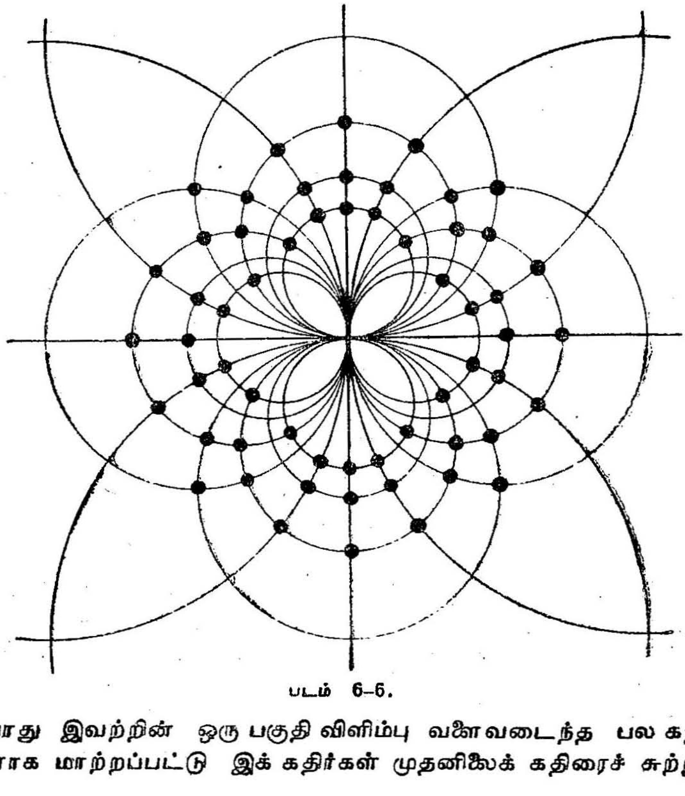
$$a = \sqrt[3]{M/\rho} \Big/ \sqrt[3]{N_0} = \sqrt[3]{\frac{M}{\rho N_0}}$$

பொருள் வைரம் எனக் கொண்டால், $(M = 12,\ \rho = 3 \cdot 4)$

$a = 1 \cdot 8 \times 10^{-8}$ செ. மீ. ஆகும்.

1912–ல் பான்லவே (Von Lave) வெளியிட்ட கருத்தாவது, கதிர்கள் உண்மையிலேயே குறைந்த அலைநீளங் கொண்ட கதிர்களாகவும், படிகங்கள் உண்மையிலேயே ஒழுங்கான அணு அமைப்புகளைக் கொண்டவையாகவும் இருந்தால், படிகங்கள் X–கதிர்களுக்கு இயற்கையில் அமைந்த முப் பரிமாணக் கீற்றணிகளாகச் செயல்படும் என்பதே. இக் கருத்தின் அடிப்படையில் தான் X–கதிர்களைப் படிகங்களின் மேல் செலுத்தி, விளிம்பு வளைவடைதலை அறியும் முயற்சி தொடங்கியது. இதன் மூலம் X–கதிர்களின் அலைநீளங்களை அறிய ஏதுவாகும்.

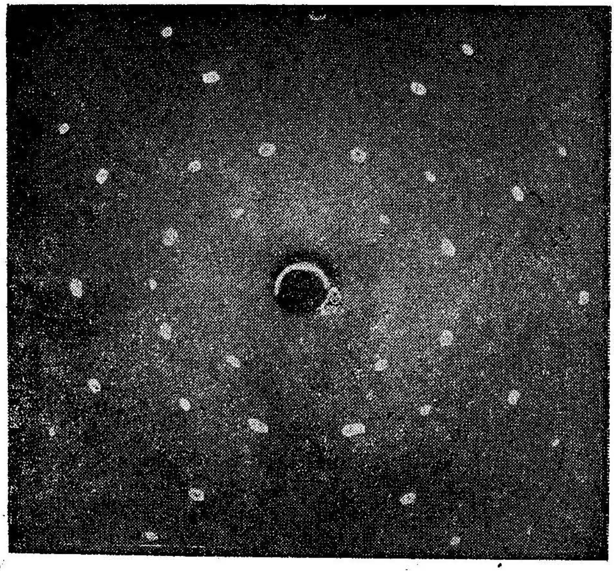
மேலும், ஒரு படிகத்தின்மீது விழும் X–கதிர்கள், வெளிவரும்



படம் 6–6.

போது இவற்றின் ஒரு பகுதி விளிம்பு வளைவடைந்த பல கதிர்களாக மாற்றப்பட்டு இக் கதிர்கள் முதனிலைக் கதிரைச் சுற்றிச்

சீராக அமைந்திருக்கும் என லவே கொள்கை அளவில் கருத்துத் தெரிவித்தார். படிகத்தின் பின்புறம் ஒரு புகைப்படத் தகட்டை வைத்தால், இக் கதிர்கள், மையத்தில் அமைந்த ஒரு பிம்பத்தைச் சுற்றிச் சீராக அமைந்த புள்ளிகளைக் கொடுக்கும் எனவும் தெரிவித்தார். இக் கருத்துக்களைப் பற்றிய உடனடிச், சோதனைகள் தொடர்ந்ததன் விளைவாக. ஃபிரெட்ரிக் (Friedrich), நிப்பிங் (Knipping) ஆகியோரால், லவேயின் கருத்துகள் முழுதும் உறுதிப்படுத்தப்பட்டன. இத்தகைய நிழற்படங்கள் லவே நிழற்படங்கள் என அழைக்கப்பட்டன. படங்கள் 6–6, 6–7 ஆகியவற்றில் முறையே கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல் கொள்கை மாதிரியும், சோதனை மூலம் மெக்னிஷியம் ஆக்சைடுக்குக் கிடைத்த புகைப்படமும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.



படம் 6–7.

இதன் மூலம் X–கதிர்கள் குறைந்த அலை நீளங் கொண்டவை, படிகங்களில் அணுக்கள் ஒழுங்காக அமைந்துள்ளன எனும் உண்மைகள் உறுதிப்படுத்தப்பட்டன. லவே படங்களைப் பற்றிய முழுமையான அளவறி விளக்கம் அக் காலத்தில் மிகக் கடினமாக இருந்தது. ஏனெனில், (1) தொடர்ச்சியான அலை நீளங்களையுடைய "வெண்ணிற" X–கதிர்களே பயன்படுத்தப்

பட்டன. (2) படிகங்களில் அணுக்கள் அமைந்துள்ள ஒழுங்கான முறையைப் பற்றிய உண்மையைப் பற்றிய விவரம் முழுதும் அறியப்படவில்லை. ஆனால் சிறிது காலத்துக்குள்ளாகவே தந்தையும், மகனுமாகிய W.H. பிரேக் (W.H. Bragg) W.L. பிரேக் (W. L. Bragg) என்பவரால் இச் சிக்கல் மிகஎளிய முறையினால் தீர்க்கப்பட்டது. அவர்களின் நோக்கம் படிகங்களைப் பயன்படுத்தி X–கதிர்களைப்பற்றி ஆய்வதே. ஆனால், முடிவு நேர் எதிராக அமைந்தது. அஃதாவது படிகங்களைப் பற்றி அறிய X–கதிர்களைப் பயன்படுத்த ஏதுவானது.

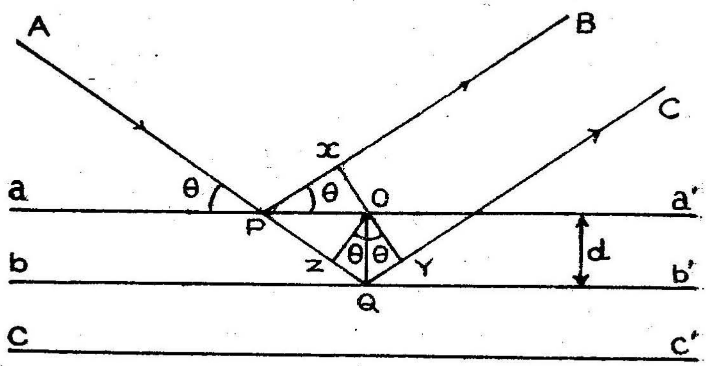
6-7 படிகங்களைப் பகுப்பாய்வதற்கான பிரேக் முறை (Bragg's method of Analysis of Crystals).

படிகங்களில் அமைந்துள்ள அணுக்கள் அல்லது அயனிகளின் கூடமைப்பு, கூடமைப்புப் புள்ளிகள் அல்லது அணுக்களைக் கொண்ட எண்ணற்ற இணையான தளங்கள் இருப்பதைக் காட்டுகிறது. படிகத்தின் ஒவ்வொரு பக்கமும் அதற்கு இணையான கூடமைப்புத் தளங்களைக் கொண்டிருக்கும். படிகத்தால் X–கதிர்கள் சிதறல், ஒரு பக்கத்துக்கு இணையான தளங்களில் அமைந்துள்ள அணுக்கள் அல்லது அயனிகளால் ஏற்படுத்தப்பட்ட கதிர் மீளலாகக் கொள்ளலாம் என பிரேக்குகள் (Bragg) காட்டினர். λ–கதிர்களின் அலைநீளத்துக்கும், கூடமைப்புத் தளங்களின் இடைவெளிக்கும் ஒரு பயனுடைய தொடர்பை அவர்கள் நிறுவினர். மேலும், அவர்கள் ஒரு குறிப்பிட்ட பண்புடைய X–கதிர் வரிநிரல் தனித்தெடுக்கப்பட்ட ஒரு நிறக் கற்றை, X–கதிர்களைப் படிகவியல் ஆய்வுகளில் பயன்படுத்தலாம் எனவும் கண்டனர்,

படிக அமைப்பில், சம இடைவெளியில் அமைந்த இணையான தளங்களின்மேல் (பிரேக் தளங்கள்–Bragg's planes) என அழைக்கப்படும் விழும் ஒரு கற்றை X–கதிரை எடுத்துக் கொள்வோம். அடுத்தடுத்த இரு தளங்களுக்கிடையில் உள்ள தூரம் d செ.மீ. எனக் கொள்வோம். (தொடு கதிரின் திசைக்கும், தளங்களுக்கும் இடையில் உள்ள கோணம்) தொடு கோணம் (Glancing) θ எனக் கொள்வோம், இணைகோடுகள் aa', bb', cc' அடுத்தடுத்துள்ள தளங்களைக் குறிப்பதாகக் கொள்வோம். ஒரு கதிர் APQ இரு தளங்கள், aa', bb' ஆகியவற்றை P–யிலும், Q–விலும் சந்திப்பதாகக் கொள்வோம். அக் கதிரின் ஒரு பகுதி AP; P–யினின்றும், PB வழியாக, மீளும் கோணம் BPa'–ம் θ ஆக இருக்கும். கதிரின் இன்னொரு பகுதி ஊடுருவிச் சென்று உட்தளங்கள் bb', cc' ஆகியவற்றினின்றும்

மீளும். *PB*-யும், *QC*-யும் இணையாக இருக்கும். தளம் *aa'*-ஐ *O*-வில் சந்திக்குமாறு இத் தளங்களுக்குச் செங்குத்துக்கோடு *QO*-வை வரையலாம். *PB*, *QC* ஆகியவற்றை *X*, *Y* ஆகியவற்றில் சந்திக்குமாறு செங்குத்துக்கோடு *XOY*-ஐ வரையலாம். *XOY* மீள் கதிரின் அலைப்பாதையைக் (Wave front) குறிக்கிறது.

இணைதளங்களில் மீண்ட கதிர்கள், பொதுவாக ஒன்றுடனொன்று வெவ்வேறு நிலைகளில் சேர்ந்து ஒன்றையொன்று அழித்துக் கொள்ளும். சில குறிப்பிட்ட அலைநீளங்கள், தொடுகோணம் ஆகியவற்றில் மட்டும் பல்வேறு தளங்களினின்றும் மீண்ட கதிர்கள் ஒரே நிலையில் இருந்தால் ஒன்றையொன்று செறிவுறச் செய்கின்றன. இந் நிலையில் ஓர் ஆக்கக் குறுக்கீடு (Interference) உண்டாகும். அதற்கான நிபந்தனை *PQY*, *PX*-ன் பாதைக்கு அலைநீளத்தின் λ முழு எண் மடங்கில் அதிகமாக இருத்தல்வேண்டும். *PQ*-வுக்குச் செங்குத்தாக *OZ* வரைவோம். அது *PQ*-வை *Z*-ல் சந்திக்கும். படத்தினின்றும்,



படம் 6-8.

$$PX = PZ, \ \angle QOZ = \angle QOY = \theta,$$
என அறிவது எளிது.

எனவே, அதிகப்படியான பாதை,

$$(PQY - PX) = ZQY = 2QY = 2d \sin \theta$$

ஆக்கக் குறுக்கீடுக்கு இது $n\lambda$-வுக்குச் சமமாக இருத்தல் வேண்டும். ($n = 1, 2, 3$ போன்ற முழு எண்)

அஃதாவது, $n\lambda = 2d \sin \theta$

n-க்கு மீட்பின்வகை (Order) என்று பெயர்.

இதுதான் புகழ்பெற்ற, பிரேக் (Bragg) சமன்பாடாகும். ஏற்கனவே கண்டவாறு, இது கதிரின் அலைநீளத்தைக் கூடமைப்புத் தளங்களின் இடைவெளியோடு தொடர்பு படுத்துகிறது.

படிகத்தின் மிக மெல்லிய தடிம அளவில்கூட எண்ணற்ற தளங்கள் இருக்கலாம். (ஒரு மி.மீ. குறுக்களவில் ஒரு மில்லியனுக்கு மேற்பட்ட தளங்கள் இருக்கலாம்). செய்முறையில் ஒரு நிறக்கதிருக்கு இத்தொடர்பு $n\lambda = 2d \sin \theta$ நிறைவுபடுத்தப்பட்டாலன்றி முழுக் குறுக்கீடு நிகழ்கிறது. θ–வை மாற்றிக் கொண்டே சென்றால், n–ன் 1, 2, 3 போன்ற வெவ்வேறு மதிப்புகளுக்கு இச் சமன்பாடு நிறைவுபடுத்தப்படும்போது செறிவுமிகு பிரதிபலிப்புகள் நிகழ்கின்றன. θ–வின் மற்ற மதிப்புகளில் ஒளியின் செறிவு தள்ளத்தக்கதாகும்.

இச் சமன்பாட்டைப் பற்றிய மற்ற இரு முக்கிய விவரங்கள் :

(1) $\sin \theta$–வின் உச்ச மதிப்பு 1. எனவே, ஒரு குறிப்பிட்ட கதிருக்கு நிறநிரல் உண்டாக்குவதற்குத் தேவையான கூடமைப்புத் தள இடைவெளிக்கு ஒரு தாழ்எல்லை உண்டு. எடுத்துக்காட்டாக ஒரு முதல்வகைப் பிரதிபலிப்புக்கு $n = 1$.

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin \theta \max} = \frac{\lambda}{2}$$

(2) படிகத்தின் குறிப்பிட்ட ஒரே பக்கத்தில், ஒரு குறிப்பிட்ட ஒருநிறக் கதிருக்கான பிரதிபலிப்பு,

$\sin \theta = \frac{n\lambda}{2d} = nx$ மாறிலி ஆகும். (ஏனெனில் d-யும் λ–வும் மாறிலிகள்)

அஃதாவது. உச்சச் செறிவுள்ள பிரதிபலிப்பு உண்டாகும் கோணங்களின் சைன் மதிப்புகள் (Sines of the angles) ஓர் எளிய முழுஎண் விகிதத்தில் இருக்கும். எடுத்துக்காட்டாக, சோடியம் குளோரைடின் (NaCl) கனசதுரப் பக்கத்துக்கான உச்ச மீளல் கோணங்கள் $n = 1$ ஆகும்போது $5 \cdot 9°$, $n = 2$ ஆகும்போது $11 \cdot 850°$, $n = 3$ ஆகும் போது $18 \cdot 15°$. அஃதாவது,

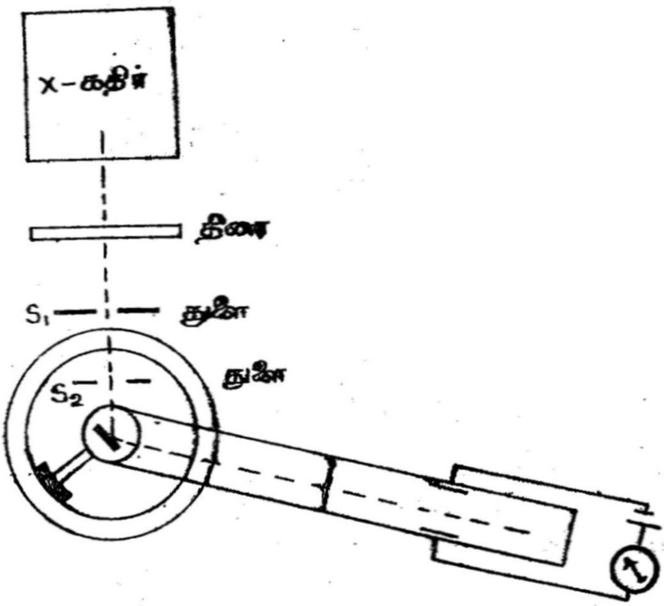
$$\begin{aligned} n_1 : n_2 : n_3 &= \sin 5\cdot9° : \sin 11\cdot85° : \sin 18\cdot15° \\ &= 0\cdot103 : 0\cdot205 : 0\cdot312 \\ &\simeq 1 : 2 : 3 \end{aligned}$$

தற்செயலாக, முதல்வகை உச்ச மீளலுக்கு,

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} = \frac{\lambda}{2 \times 0 \cdot 103} = 4 \cdot 85 \lambda$$ எனக் காண்கிறோம்.

அல்லது சோதனை மூலம் n, θ ஆகியவற்றை அளந்தறிந்தால் கூடமைப்பு இடைவெளியை அலைநீளத்தின் (λ) அடிப்படையில் குறிக்கலாம். அல்லது மறுதலையாகவும் சொல்லலாம். அடர்த்தி, அவொகேட்ரோ எண் ஆகியவற்றினின்றும் d-யைக் கணக்கிடலாம் என்பதை ஏற்கனவே கண்டோம். இதனின்றும் λ-வை அறியலாம். ஒரு கதிரின் அலைநீளம் தெரிந்துவிட்டால் அக் கதிரைப் பயன்படுத்தி, மற்றப் படிகங்களில் அணுத் தளங்களின் இடைத் தூரத்தைக் கண்டறிவது எளிது.

படிகங்களை ஆய்வதற்கான கருவியின் பெயர் பிரேக் நிரல் அளவி : (Bragg Spectrometer)



படம் 6-9.

ஒரு தக்க கருவியின் மூலம் X-கதிர்களை உண்டாக்கி, உரியவாறு திரையின் உதவியால் ஒருநிறக் கதிரைப் பெறலாம். குறுகிய துளைகள் (Slits) S_1, S_2 வழியாகச் சென்று ஒரு கூரிய கற்றை, குறிப்பிட்ட பக்கத்தின் நடுவில் ஒரு படிகத்தைத் தாக்கு

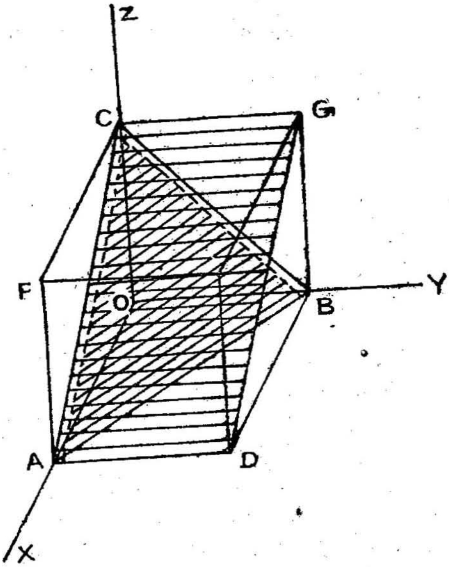
கிறது. படிகம் ஒரு சுழல் மேசையின் நடுவில் வைக்கப்பட்டுள்ளது. மேசை, படிகம் ஆகியவற்றுடன் ஒரே அச்சில் அயனி அறையைக் கொண்ட ஒரு சுழலும் கை உள்ளது. சுழல் மேசை, கை ஆகிய இரண்டுமே வட்டமான அளவுகோல்களைக் (Circular scales) கொண்டுள்ளன. இவற்றின் மூலம் அவை சுழலும் கோணங்களை நேரடியாக அளந்தறியலாம். அயனிஅறை படிகத்தின் பக்கத்திலிருந்து மீளும் கதிர்களை நேரடியாக உட்செல்லுமாறு பொருத்தப்பட்டுள்ளது. படிகமேசையும், அறையும் படிகம் ஒரு குறிப்பட்ட கோணத்திற்குச் சுழன்றால், அறை அதன் இரு மடங்கு கோணத்திற்குச் சுழலுமாறு அமைக்கப்பட்டுள்ளன. அயனி அறையில் SO_2 வாயு அல்லது மிதைல் புரோமைட் ஆவி நிரப்பப்பட்டுள்ளது. அதன் அயனியாக்கம் அதனுடன் இணைக்கப்பட்ட எலக்ட்ரோமானியால் அளக்கப்படுகிறது. படிகப் பக்கத்தை மெதுவாகத் திருப்பிக்கொண்டே வந்தால், தொடு கோணம் θ மாறுகிறது, அயனியாதல் திறன் (I) எலக்ட்ரோமானியில் பதிவாகிறது. θ–வை I–க்கு எதிரே வைத்து வரைபடம் வரைந்தால், வரைபடத்தினின்றும் உச்சங்களைப் பெறலாம். இம் முறை முதன்முதலில் சோடியம் குளோரைடு, பொட்டாசியம் குளோரைடு ஆகியவற்றின் படிகங்களை ஆய்வதில் பிரேக்குகளால் வெற்றிகரமாகப் பயன்படுத்தப்பட்டது.

6–8. பயன்கள்

X கதிர் விளிம்பு வளைவடைதலின் பயன்களை விளக்கச் சில படிகங்களின் அமைப்பை விரிவாகக் காண்போம்.

6-8·1. சோடியம் குளோரைடின் படிக அமைப்பு

படிக அமைப்பை நிர்ணயிப்பதற்கு அணுக்களின் ஒழுங்கான புறவெளிப் பரவலை அறிதல் வேண்டும். படிகத்தின் சில தக்க கூடமைப்புத் தளங்களுக்கிடையிலுள்ள தூரத்தை அளத்தல் அவசியம். ஒவ்வொரு படிக அமைப்புக்கும் சுமார் மூன்று அல்லது நான்கு கூடமைப்புத் தளங்கள் இருக்கலாம். அவற்றின் இடைவெளி அடங்கியுள்ள அணுக்களின் இடத்தை நமக்கு வெளிப்படுத்தும், சோடியம் குளோரைடு கனசதுரப் படிகம். இத்தகைய படிகங்களுக்கு, (1 0 0), (1 1 0), (1 1 1) ஆகிய தளங்களின் இடைத்தூரம் நமக்குத் தேவையான விவரத்தைத் தரும். கனசதுரத்தின் இந்தத் தளங்களின் ஒப்புஇடங்கள் படத்திலிருந்து தெளிவாகும்,



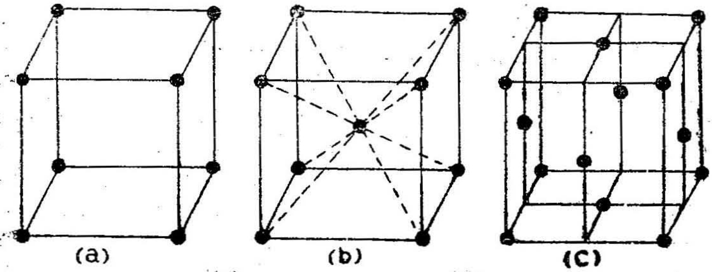
படம் 6-10.

கனசதுரப் படிகங்களின் கூடமைப்பு மூன்று வகைப்படும். அவையாவன :

(1) எளிய கனசதுரம் எட்டு மூலைகளில் மட்டும் அயனிகள் அல்லது அணுக்களைக் கொண்டிருக்கும் (Simple cubic)

(2) கனசதுரத்தின் மையத்திலும் அணுவைக்கொண்டது (Body centered cubic) (BCC)

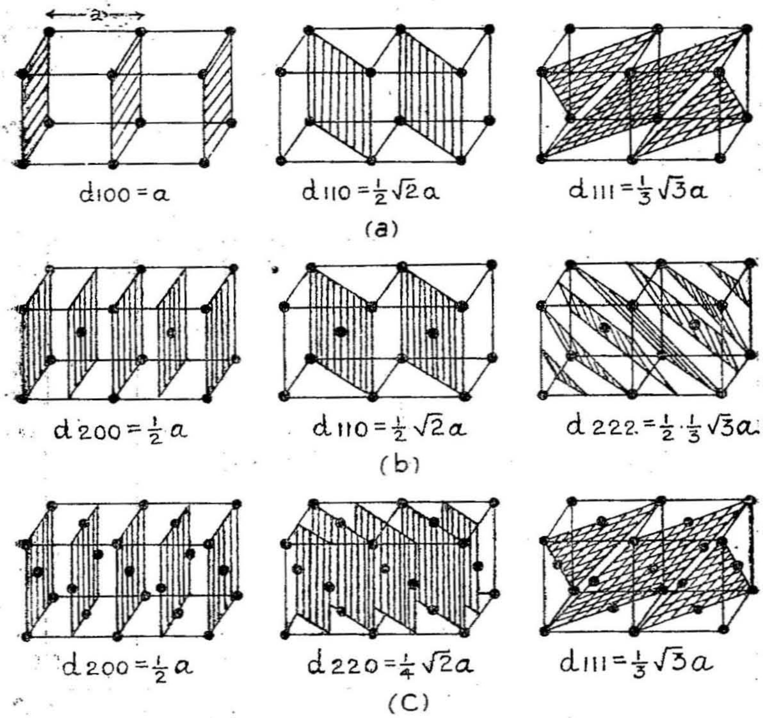
(3) கனசதுரத்தின் பக்கங்களின் மையத்திலும் அணுக்களைக் கொண்டது (Face centered cubic) (FCC).



படம் 6-11.

அனைத்து வகைகளுக்கும் வடிவ இயல் முறைப்படி 100, 110, 111 தளங்களுக்கிடையிலுள்ள தூரங்களைக் கணக்கிடுவது

எளிது. தளங்களின் இடங்களும் அவற்றின் இடைத்தூரங்களும் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளன. இப் படங்களிலிருந்து கணிக்கப்



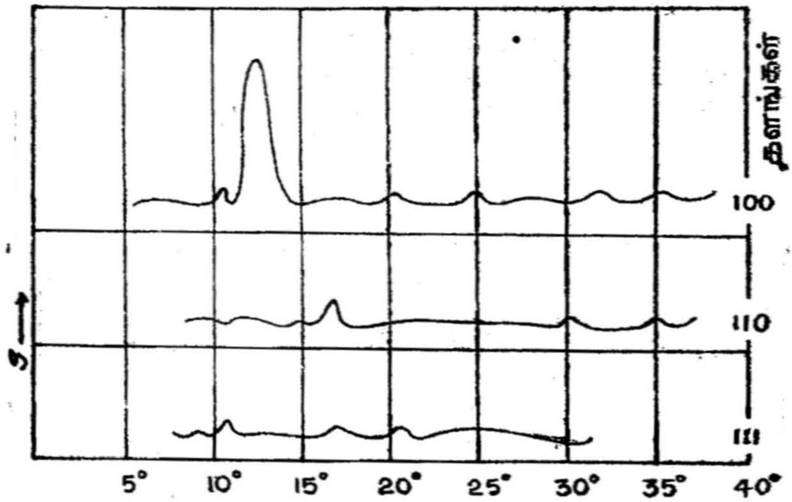
படம் 6-12.

கப்பட்ட விவரங்களும் d-யின் அடிப்படையில் மூன்று தளங்களுக்கும் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

புறவெளி	$d_{100} : d_{110} : d_{111}$	நீளங்களின் மதிப்புகளின் விகிதம்
எளிய கனசதுரம்	$a : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}}$	1 : 0·707 : 0·577
சதுரமைய கனசதுரம்	$\frac{a}{2} : \frac{a}{\sqrt{2}} : \frac{a}{2\sqrt{3}}$	1 : 1·414 : 0·577
பக்கமையக் கனசதுரம்	$\frac{a}{2} : \frac{a}{2\sqrt{2}} : \frac{a}{\sqrt{3}}$	1 : 0·707 : 1·514

அட்டவணை 6-2.

சோதனை மூலம், இடைத்தளங்களின் தூரவிகிதம் தெரிந்தால், படிகத்தின் அக அமைப்பை அறிவது எளிது. பிரேக்குகள் (*Pd*) முரணிய எதிர் மின்வாய்க் கதிர்களை ஆய்ந்து (ஒரு நிற *X*–கதிர்களை) NaCl கனசதுரங்களின் 1 0 0 தளங்களில் அவற்றின் விளைவுகளைக் கண்டனர். பக்க மூலைவிட்டத்திற்கு (110) செங்குத்தான தளங்களிலும், கன சதுர மூலைவிட்டத்திற்கு (111) செங்குத்தான தளங்களிலும் கண்டறிந்தனர். மீள் கதிர்களின் செறிவுகள் (I) தொடுகோணம் θ–வுக்கு எதிரே வைத்து வரைபடங்கள் வரையப்பட்டன.



படம் 6–13.

வெவ்வேறு வகை மீளல்களுக்கு உச்சச் செறிவு ஏற்படும் கோணங்கள் வெவ்வேறு புறக்கூட்டுத் தளங்களுக்கு அட்டவணை தயாரிக்கப்பட்டன.

தளங்கள்	முதல் தரம் n = 1	இரண்டாம் தரம் n = 2	மூன்றும் தரம் n = 3
(100)	5·9	11·9°	18·2
(110)	8·4	17·0°	—
(111)	5·2	10·5°	—

அட்டவணை 6–3.

முதல்வகை மீளலை மட்டும் எடுத்துக்கொண்டால், பிரேக்கின் சமன்பாட்டின்படி,

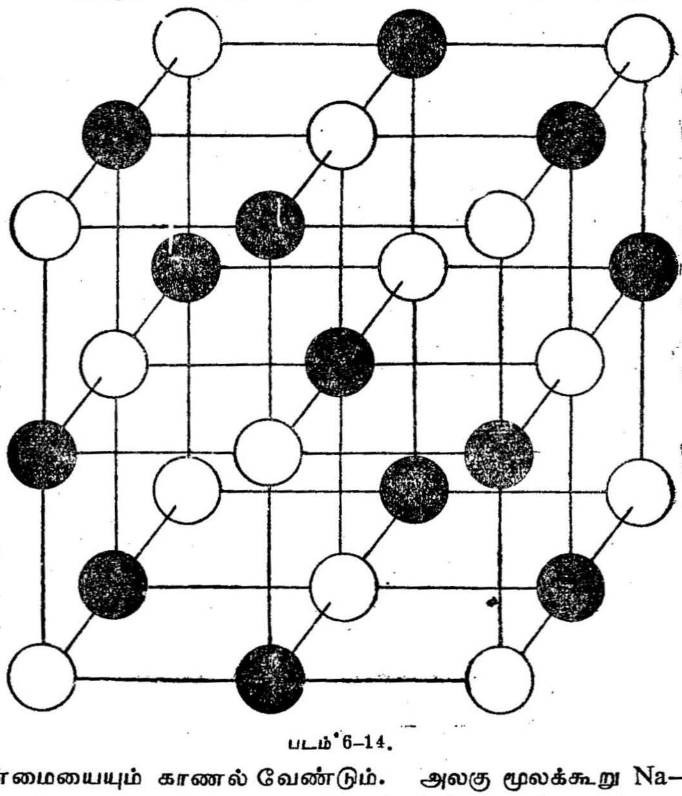
$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = \frac{\lambda}{\sin 5\cdot9} : \frac{\lambda}{\sin 8\cdot4} : \frac{\lambda}{\sin 5\cdot2}$$

$$= \frac{1}{0\cdot103} : \frac{1}{0\cdot146} : \frac{1}{0\cdot091}$$

$$= 1 : 0\cdot705 : 1\cdot14$$

இரண்டாம்வகை மீளல்களைப் பயன்படுத்தினாலும், இதே விகிதம் கிடைக்கிறது. இவ் விகிதம் பக்க மையக் கனசதுரக் கூடமைப்பிற்குக் கொள்கை அளவில் முன்கூட்டியே எதிர்பார்த்ததை ஒத்துள்ளது. எனவே, சோடியம் குளோரைடில் பக்க மையக் கனசதுரக் கூடமைப்பு உள்ளது.

சோடியம் குளோரைடின் கூடமைப்பு நமக்குத் தெரிந்தாலும், சிக்கல் முழுதும் தீர்ந்தபாடில்லை. கூடமைப்பு அலகுகளின்



படம் 6–14.

தன்மையையும் காணல் வேண்டும். அலகு மூலக்கூறு Na—Cl அயனி ஜதையாக இருந்தால், இவ்விரண்டுஅயனிகளுக்கிடையில்

ஓர் இடைவெளி இருத்தல் வேண்டும். கூடமைப்புப் புள்ளிகள் அயனி ஜதைகளின் புவி ஈர்ப்பு மையமாகும். எனவே, சோடியம் குளோரைடு இரண்டு பக்க மையக் கனசதுரக் கூடமைப்பில் தான் இருக்கும். இவ் விரு கூடமைப்புகளும் ஒரு குறிப்பிட்ட இடைவெளியில் இருக்கும். எனவே, ஒன்றினொன்று ஊடுருவி யுள்ளன. மாறாக, கூடமைப்புப் புள்ளிகளில் சோடியம் அயனிகளை வைத்தால், அருகிலுள்ள சோடியம் அயனிகள் மற்றோர் ஊடுருவும் கூடமைப்பைக் கொண்டிருக்கும். எனவே, இரண்டு ஊடுருவியுள்ள கூடமைப்புகளைக் கருத்தில் கொள்ளல் வேண்டும். மேலும், விரிந்த ஆய்வுகளால் படத்தில் (படம்6-14) காட்டியுள்ள அமைப்பைக் கொண்டுள்ளன எனத் தெரிகிறது.

உண்மையிலேயே இது குளோரைடு அயனிப் பக்க மையக் கனசதுரக் கூடமைப்புக்குள் அதே போன்ற சோடியம் அயனிக் கூடமைப்பு ஊடுருவிய ஓர் அமைப்பாகும். அணுக்களுக்குப் பதில் அயனிகளே அமைப்பு அலகுகள் என்பதற்கான உறுதி யான சான்றுகள் உள்ளன. குளோரின் புறவெளிக் கூடமைப்பு, சோடியம் புறவெளிக் கூடமைப்பினின்றும், கனசதுரத்தின் ஓரத்தின் பாதி தூரத்தில் விலகியுள்ளது. சோடியம், குளோரைடு ஆகிய அயனிகள் மாறி மாறி அமைந்துள்ளன. இத்தகைய ஒவ்வொரு கனசதுரமும் எட்டுச் சிறிய எளிய கனசதுரக் கூடமைப்பால் ஆனது. பலவகைப் பிரதிபலிப்பு உச்சங்களின் மூலம் இவ்வமைப்பு மேலும் உறுதியாகிறது. உச்சப் பிரதிபலிப்பு களின் செறிவுகள் (1) கதிர்களைச் சிதறடிக்கும் அணுக்கள் அல்லது அயனிகளில் உள்ள எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக் கையைப் பொறுத்தவை. (எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை அதிகமானால் செறிவும் அதிகமாகும்). (2) பிரதிபலிப்பின் வகை (n)–ஐப் பொறுத்தது. வகை (n) அதிகமானல் செறிவு குறையும்.

மேலே கண்ட அமைப்பில் 100, 110 ஆகிய தளங்களின் குளோரைடு, சோடியம் ஆகிய இரண்டு அயனிகளும் உள்ளன. எனவே, செறிவு, பிரதிபலிப்பு வகையை மட்டுமே பொறுத்தது. உண்மையில் இவ் விரு தளங்களுக்கும், வகைஉயரச் செறிவு குறைகிறது.

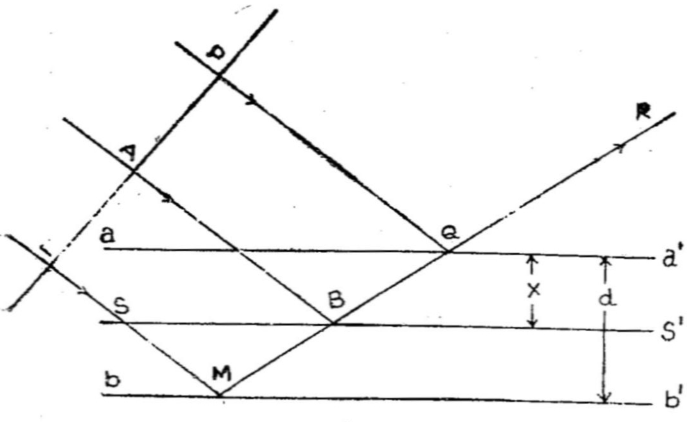
ஆனல் (111) தளத்தில் குளோரைடு அயனிகள் மட்டுமோ, சோடியம் அயனிகள் மட்டுமோதான் உள்ளன. சோடியம்

அயனிகளை மட்டும் கொண்ட தளங்கள், குளோரைடு அயனிகளை மட்டும் கொண்ட இரண்டு தளங்களுக்கிடையில் பாதியில்

தளங்கள்	செறிவுகள்			
	முதல் தரம்	இரண்டாம் தரம்	மூன்றும் தரம்	நான்காம் தரம்
100	100·0	19·9	4·87	0·79
110	50·4	6·10	0·71	—
111	9·0	3·31	0·58	2·82

அட்டவணை 6-4.

அமைந்துள்ளன. இத்தகைய இடையீட்டின் விளைவைப் பின் வருமாறு அறியலாம்.



படம் 6-15.

படத்தில் aa', bb' ஆகியவை (1 1 1) குளோரின் தளங்கள் எனக் கொள்வோம். SS' இடையிலுள்ள (1 1 1) சோடியம் தளம் எனக் கொள்வோம். PQR, LMR ஆகியவை ஒரே நிலையிலுள்ள $(n\lambda)$ பாதை வேறுபாட்டைக் கொண்ட பிரதிபலிப்புக் கற்றைகள் எனக் கொள்வோம். PQ, AB (சோடியம் தளத்தினின்றும் மீண்ட கற்றை) ஆகியவற்றிற்கிடையே பாதை வேறுபாடு,

$$\frac{x}{d} n\lambda \text{ ஆகும்.}$$

பிரதிபலிப்புக்குப் பின் $\left(\frac{x}{d}\right) n\lambda$ முழு எண்ணாக இருந்தால் *ABQ, PQR* உடன் ஆக்கக் குறுக்கீட்டில் இருக்கும். ஆனால்,

$$x = \frac{d}{2} \text{ ஆதலின் } \frac{x}{d} n\lambda = \frac{n\lambda}{2}$$

எனவே, $n = 1, 3, 5$ போன்ற ஒற்றைப்படையாக இருக்கும் போது மீள்கற்றைகள் அழிவுக் குறுக்கீட்டில் இருக்கும். அஃதாவது 1, 3 போன்ற வகைமீளல்களில் செறிவு குறைந்திருக்கும். Na^+, Cl^- ஆகிய அயனிகளின் சிதறடிக்கும் திறன்கள் சமமாக இருந்தால் செறிவு பூஜ்யமாகும். ஆனால், குளோரைடு அயனிகள் கதிர்களை விளிம்பு வளைவடையச் செய்வதில் வலிமிகுந்தவையாதலின், சில வலிகுறை செறிவுகள் கிடைக்கும். ஆனால், $n = 2, 4$ போன்ற இரட்டைப் படையாக இருந்தால், $\left(\frac{n\lambda}{2}\right.$ முழு எண் $\left.\right)$ கதிர்கள் மீட்புக்குப்பின் வலி மிகுந்து காணப்படும். சோதனை மூலம் இஃது உறுதிப்படுத்தப்பட்டுள்ளது.

மேலும், தொடர்ந்து அயனிகளுக்கிடையிலுள்ள தூரத்தை அறியலாம். படத்திலுள்ள (படம் 6–14) கனசதுரப் படிக அலகு, அனைத்துத் திசைகளிலும் திரும்பத் திரும்ப அமைகிறது. இக் கனசதுரத்தின் ஓரம் இரண்டு குளோரைடு அயனிகள் அல்லது இரண்டு சோடியம் அயனிகளுக் கிடையில் உள்ள தூரமாகும். ஓரத்தில்பாதி, ஒரு சோடியம் அயனி, அதன் அருகிலுள்ள குளோரைடு அயனி ஆகியவற்றுக்கிடையிலுள்ள தூரமாகும். அலகுக்கன சதுரத்தின் மூலைகளிலுள்ள ஒவ்வோர் அயனியும் (குளோரைடு) எட்டு அடுத்தடுத்துள்ள அலகுக் கனசதுரங்களுக்கு உரியதாகிறது. எனவே, ஒவ்வொரு கனசதுரத்துக்கு 8 குளோரைடு அயனிகள் $\frac{1}{8}$ பங்கை உரியதாக்கலாம். அஃதாவது $8 \times \frac{1}{8} = 1$ குளோரைடு அயனி ஒவ்வொரு கனசதுரத்துக்கும், இவையன்றிப் பக்க மையங்களில் ஆறு குளோரைடு அயனிகள் உள்ளன. அவை ஒவ்வொன்றும் இரண்டு அடுத்தடுத்த கனசதுரங்கள் அல்லது அலகுக்கூடுகளுக்குரியவை. எனவே, ஒவ்வொன்றுக்கும் மேலும் $\frac{1}{2} \times 6 = 3$ குளோரைடு அயனிகள் உரித்தானவை.

எனவே, ஓர் அலகுக் கூட்டுக்குரிய குளோரைடு அயனிகளின் எண்ணிக்கை 4. இதே அலகுக் கூட்டில் ஒரு மையச் சோடியம் அயனி உள்ளது. ஓரங்களின் மையங்களில் 12 சோடியம்

அயனிகள் உள்ளன. இவை ஒவ்வொன்றும் 4 கனசதுரங்களுக்கு உரியவை. எனவே, ஒரு கனசதுரத்துக்கு $\frac{1}{4}$ ஆகும். 12-க்கு $\frac{1}{4} \times 12 = 3$ ஆகும். எனவே, ஒவ்வோர் அலகுக் கூட்டுக்கும் உரிய சோடியம் அயனிகளின் எண்ணிக்கை $1+3 = 4$ ஆகும். எனவே, ஒவ்வோர் அலகுக் கூடும் $4Cl^-$, $4Na^+$ ஆகியவற்றைக் கொண்டது. அஃதாவது, 4 சோடியம் குளோரைடு மூலக்கூறுகள் அல்லது அயனி ஜதைகளைக் கொண்டது.

சோடியம் குளோரைடின் மோலார் கனஅளவு $\frac{M}{\rho}$. இதில் ρ அடர்த்தி, M மூலக்கூறு எடை. எனவே, 4 NaCl மூலக்கூறுகளின் கன அளவு.

$$v = \frac{M}{\rho} \times \frac{4}{N_0} \quad (N_0 \text{ அவொகேட்ரோ எண்})$$

$$\text{அல்லது } a^3 = \frac{M}{\rho} \frac{4}{N_0} \; (a \text{ அலகுக் கூட்டின் ஓரமாகும்})$$

$$\text{அல்லது } a \left[\frac{M}{\rho} \frac{4}{N_0}\right]^{\frac{1}{3}} = \left[\frac{58 \cdot 45}{2 \cdot 17} \times \frac{4}{6 \cdot 023 \times 10^{23}}\right]^{\frac{1}{3}}$$

$$= 5 \cdot 63 \times 10^{-8} \text{ செ. மீ.}$$

$$\text{அயனி இடைத் தூரம் } r_0 = \frac{1}{2} (5 \cdot 63) \mathring{A} = 2 \cdot 815 \; A$$

சோடியம் குளோரைடின் கூடமைப்புத் தளங்களின் தள இடைத்தூரத்தைக் கொண்டு, அவற்றின்மேல் செலுத்தப்பட்ட X - கதிர்களின் அலை நீளத்தை அறியலாம். பிரேக்கின் சோதனையில், முதல்வகை மீட்புக்கு $n = 1$, தொடுகோணம் 5·9 (1 0 0 தளத்துக்கு).

$$\text{எனவே, } \lambda = \frac{2d \sin \theta}{n} = \frac{2 \times 2 \cdot 815 \times 0 \cdot 103}{1} = 0 \cdot 58 \mathring{A}$$

இக் காலத்தில் குறிப்பிட்ட முரணிய எதிர்முனைகளினின்றும் (Anticathode) அலைநீளம் தெரிந்த ஒருநிற X-கதிர்க் கற்றைகளைப் பெறலாம். இவற்றைப் படிகப் பகுப்பாய்வுகளுக்கு நேரடியாகப் பயன்படுத்தலாம்.

6-8.2. பொட்டாசியம் குளோரைடின் படிக அமைப்பு

பொட்டாசியம் குளோரைடும் சோடியம் குளோரைடும் படிக வடிவொத்தவை ஆகும். ஒரே கதிருக்கு முதல்வகை மீட்பை 1 0 0 தளத்தில் மட்டும் எடுத்துக்கொண்டால். தொடு கோணங்கள் $\theta_{KCl} = 5{\cdot}3°$, $\theta_{NaCl} = 5{\cdot}9°$ ஆகும். கனசதுர ஓரங்களின் விகிதம் (ஒரே மாதிரி பக்க மையக் கனசதுரங்கள் எனக் கொண்டால்),

$$\frac{d_{KCl}}{d_{NaCl}} = \frac{n\lambda}{2 \sin 5{\cdot}3} \bigg/ \frac{n\lambda}{2d \sin 5{\cdot}9} = \frac{\sin 5{\cdot}9}{\sin 5{\cdot}3} = 1{\cdot}113$$

மோலார் கன அளவுகள் $V_{KCl} = 37{\cdot}46$ மி.லி. V_{NaCl} · $27{\cdot}94$ மி.லி. ஆகும். எனவே, அலகுக் கனசதுர ஓரங்களின் விகிதம்.

$$\frac{d_{KCl}:}{d_{NaCl}} = \left[\frac{V_{KCl}}{V_{NaCl}}\right]^{\frac{1}{3}} = \left[\frac{37{\cdot}46}{27{\cdot}94}\right]^{\frac{1}{3}} = 1{\cdot}116$$

இவ்விரு மதிப்புகளுக்கும் ($1{\cdot}113$, $1{\cdot}116$) உள்ள ஒற்றுமை பொட்டாசியம் குளோரைடுப் படிகமும் பக்க மையக் கனசதுர அமைப்பை உடையது என்பதை உறுதிப்படுத்துகிறது.

ஆனால் 1 0 0, 1 1 0, 1 1 1 ஆகிய தளங்களுப்குரிய முதல் வகை நிறநிரல் இத் தளங்களின் இடைவெளி விகிதம்,

$$d_{100} : d_{110} : d_{111} = 1 : 1/\sqrt{2} : 1/\sqrt{3}$$

$$= 1 : 0{\cdot}707 : 0{\cdot}577$$ எனக் காட்டுகிறது.

எனவே, இத்தகைய இடைவெளி விகிதம் எளிய கனசதுரக் கூடமைப்புக்குரியது, இம் முரண்பாட்டுக்குரிய காரணம், சிறிது கவனமாக ஆய்ந்தால் கிடைக்கும். 1 0 0, 1 1 0 ஆகிய தளங்களின் இடைவெளி எதிர்பார்த்தது போலவே உள்ளது. ஆனால் 1 1 1 தளங்களின் இடைவெளியில், ஒற்றைப்படை வகை மீளல் உண்டாவதே இல்லை. K^+, Cl^- ஆகியவற்றின் எடைகள் ஏறக்குறைய சமம். குறிப்பாக, எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை சமம் (18). எனவே, (1 1 1) Cl^- தளங்கள், (1 1 1) K^+ தளங்கள் ஆகியவற்றின் மீளும் திறன்கள் சமம். எனவே, அவை நிலைமையிலிருந்து மாறும்போது (அழிவுக் குறுக்கீடு நிகழும்போது) மீளல் உச்சங்கள் மறைகின்றன. எனவே, விளிம்பு வளைவடைதலைப் பொறுத்தவரை குளோரைடு அயனியும், பொட்டாசியம் அயனியும் சமானமானவை. எனவே, பக்கமைய அலகுக் கனசதுரம், எட்டுச் சிறிய எளிய கனசதுரக் கூடமைப்பாக மாற்றப்படுகிறது. கூடமைப்புகளில்

புள்ளியில் Cl^- இருந்தாலும், K^+ இருந்தாலும் விளைவு ஒன்றுதான். எனவேதான் நிறல் அளவியில் கிடைத்த தள இடைவெளி விகிதம் எளிய கன சதுரத்துக்குரியதாக உள்ளது.

சீசியம் ஹாலைடுகளைத் தவிர, மற்றக் கார ஹாலைடுகள் யாவும், இடையீடுற்ற, பக்க மையக் கனசதுர அமைப்புகளைக் கொண்டவை. Ag, Au, Cu போன்ற சில உலோகங்களும் பக்க மையக் கனசதுர அமைப்பைக் கொண்டவை.

6-9. மாதிரி படிக அமைப்புகள் சில

6-9·1. பக்க மையக் கனசதுரக் கூடமைப்பு

சோடியம் குளோரைடு, பொட்டாசியம் குளோரைடு ஆகியவற்றின் அமைப்புகளைக் கண்டோம். இவை போன்ற அமைப்புகள் Mg, Ba, Sr, Ca போன்றவற்றின் ஆக்சைடுகள், சல்பைடுகள் ஆகியவற்றில் காணப்படுகின்றன. திண்ம நிலையில் மந்த வாயுக்களும், இவை போன்ற அமைப்பைக் கொண்டவை. சோடியம் குளோரைடுப் படிகத்துக்கும், இவற்றிற்கும் உள்ள வேறுபாடு, இவற்றில் அனைத்து அணுக்களும் ஒரே தனிமத்துக் குரியவை. ஆதலின், இடையீடிட்ட படிகக் கூடமைப்புகளுக்கே இடமில்லை. *X*–கதிர்ப் பகுப்பினால், ஓர நீளம் (a)–ஐப் பெறலாம். இத்தகைகய கனசதுரத்தில் ஒவ்வோர் அணுவுக்கும் 12 ஒத்த பக்க அணுக்கள் உள்ளன. எந்த இரண்டு அடுத்தடுத்த அணுக்களுக்கும் இடைத்தூரம் $\frac{a}{\sqrt{2}}$ ஆகும். அணு ஆரம் அணு இடைத் தூரத்தில் பாதி எனக் கொண்டால், ஓர் அணுவின் ஆரம் $= \frac{a}{2\sqrt{2}}$ ஆகும். அட்டவணையில் சில அணுக்களின் ஆரங்கள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

தனிமம்	'a' (Å)	'r' (Å)	தனிமம்	'a' (Å)	'r' (Å)
Ne	4·52	1·60	Cu	3·62	1·27
A	5·43	1·92	Ag	4·08	1·44
Kr	5·59	1·97	Au	4·07	1·44
I	3·83	1·30	Pt	3·92	1·36

அட்டவணை 6–5.

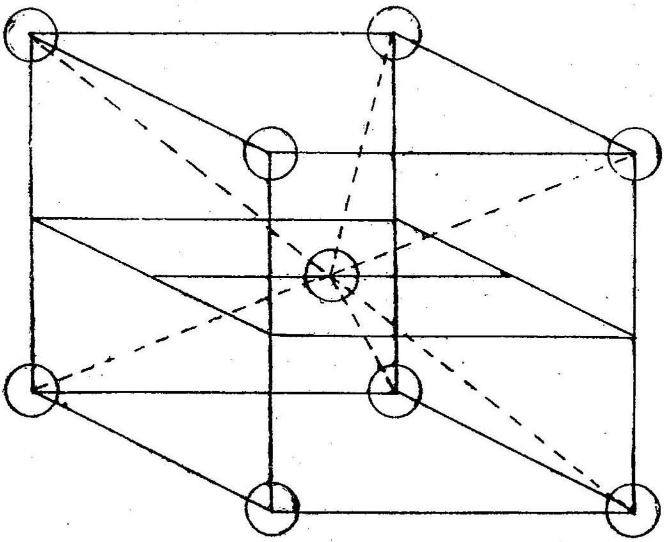
சராசரியாக ஒவ்வோர் அலகுக் கனசதுரமும் 4 அணுக்களைக் கொண்டுள்ளது. (8 மூலைகளிலுள்ள ஒவ்வொன்றின் 1/8 பங்கும், பக்க மையத்திலுள்ள 6–ல் ஒவ்வொன்றிலும் $\frac{1}{2}$ ஐயும் ஆக 1 + 3 = 4). இந் நான்கு அணுக்களின் கன அளவு (கோளம் எனில்)

$$4 \times \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{16}{3}\pi\left(\frac{a}{2\sqrt{2}}\right)^3 = \frac{\sqrt{2}\,\pi a^3}{6} = 0{\cdot}74a^3.$$

அலகுக் கனசதுரத்தின் கன அளவு a^3 ஆகும். எனவே, அலகுக் கன சதுரத்தில் மூலக்கூறுகளால் ஏற்றுக் கொள்ளப்படும் கன அளவு $\sqrt{2}\,\pi/6 = 0{\cdot}74$. அஃதாவது, படிகத்தின் புறவெளியில் 74% மூலக்கூறுகளுக்குரியது. இதுதான் கன்சதுர அமைப்பில் இயலக்கூடிய மிக நெருக்கமான பொதித்தலாகும்.

6-9·2. கன சதுர மையக் கூடமைப்பு

கார உலோகங்கள், இவ்வகைக்கு எடுத்துக் காட்டாகும். எட்டு மூலைகளில் எட்டு அணுக்களும், மையத்தில் ஓர் அணுவும் உள்ளன.



படம் 6–16.

அணுக்களுக்கிடையிலுள்ள மிகக் குறைந்த தூரம் கனசதுர மூலைவிட்டத்தின் பாதியாகும் $\sqrt{3}\,\frac{a}{2}$. இதில் a கனசதுரத்தின்

ஓரநீளம் ஆகும். அணு ஆரம் $\sqrt{3}\frac{a}{4}$. X-கதிர்களின் பிரதி பலிப்பு உச்சங்களின் கோணங்களை அளந்து, a-ஐக் கண்டறிய லாம்.

தனிமம்	a (Å)	r (Å)	தனிமம்	a (Å)	r (Å)
Li	3·50	1·52	Cr	2·88	1·25
Na	4·30	1·86	V	3·04	1·32
K	5·20	2·25	W	3·16	1·37
Rb	5·62	2·42	α-Fe	2·87	1·24
Cs	6·05	2·62	β-Fe	2·91	1·26

அட்டவணை 6–6.

தனிமங்களின் படிகங்களில் அனைத்து அணுக்களும் சமம். ஆனால் மையக் கனசதுரக் கூடமைப்பில் மைத்திலுள்ள அணு மூலைகளிலுள்ள அணுக்களினின்றும் வேறுபட்ட வகையும் உண்டு. எடுத்துக்காட்டு: சீசியம் குளோரைடு அதன் அலகுக் கன சதுரத்தில், மூலைகளிலுள்ள அணுக்கள் குளோரின், மையத்தி லுள்ளது சீசியம் அல்லது நேர்மாறாகவும் இருக்கலாம். எனவே, இதனை இடையீடிட்ட, இரண்டு எளிய கனசதுரங்களாகக் கொள்ளலாம்.

இத்தகைய கனசதுர மையக் கூடமைப்பு அலகு ஒவ் வொன்றிலும் சராசரியாக இரண்டு அணுக்கள் அஃதாவது $\left(\frac{1}{8}\times 8\right)+1=2$ உள்ளன. இவ்விரண்டு அணுக்களால் ஏற்றுக்கொள்ளப்படும் இடம்,

$$2\times\frac{4}{3}\pi r^3 = 2\times\frac{4}{3}\pi\left(\frac{\sqrt{3}a}{4}\right)^3$$

ஓர் அலகுக் கன சதுரம் a^3 கன அளவை உடையது. மூலக் கூறுகளால் ஏற்றுக் கொள்ளப்படும் கன அளவு $\frac{\pi\sqrt{3}}{8}=0\cdot68$

அல்லது 68%. எனவே, பக்க மையக் கூடமைப்பைக் காட்டிலும் கன சதுர மையக் கூடமைப்புச் சிக்கனம் குறைந்த பொதித்த லாகும்.

பயிற்சிகள்

(1) வெள்ளி (Silver) தனிமம், 4·086 Å அலகுக் கூட்டு நீளமுடையது. இது பக்க மையக் கனசதுரக் கூடமைப்பாகும். இதன் அடர்த்தியையும், அணு ஆரத்தையும் கணக்கிடுக.

(2) அலுமினியம் பக்க மையக் கனசதுரப் படிகம். அதன் அடர்த்தி 2·69. இப் படிகத்தில் அலுமினியம் அணுக்களுக் கிடையிலுள்ள மிகக் குறைந்த தூரம் எவ்வளவு?

(3) பக்க மையக் கனசதுரக் கூடமைப்புடைய சோடியம் குளோரைடின் பக்கத்தின் நீளம் 4·30 Å ஆகும். ஓர் அலகுக் கூட்டில் எத்தனை சோடியம் அணுக்கள் உள்ளன? அத் தனி மத்தின் அடர்த்தி எவ்வளவு?

(4) சோடியம் குளோரைடின் (F.C.C) அடர்த்தி 2·17 அதனுள் (1 0 0) தளங்களுக்கிடையில் உள்ள தூரம் எவ்வளவு? அலகுக் கூட்டின் பக்க நீளம் எவ்வளவு?

(5) சோடியம் குளோரைடின் (F.C.C) அடர்த்தி 2·163 கிராம்/க.செ.மீ. அதன் மூலக்கூறு எடை 58·45. அலகின் கன அளவு 44·88 × 10^{-24} க.செ.மீ. இதனின்றும் அவொகேட்ரோ எண்ணைக் கணக்கிடுக.

(6) கிராஃபைட்டின் அடர்த்தி 2·25 கிராம்/லிட்டர். X–கதிர் விளிம்பு வளைவடைதலின் மூலம், தளங்களுக்கிடைத் தூரம் 3·35 Å என அறிகிறோம். மூலக்கூறு அடுக்குகளில் C—C இடைத் தூரத்தைக் கணக்கிடுக. (படம் கிராஃபைட்டின் அமைப்பு-படம் 6–18)

(7) எளிய கனசதுரக் கூட்டமைப்பாகக் கொண்டு, Kcl–ன் (1 1 0) தளங்களுக்கிடையிலுள்ள தூரத்தைக் கணக்கிடுக. K^+, Cl^- அயனிகள் சமமெனக் கொள்க. 1 0 0 தள இடைவெளி 3·152 Å எனக் கொள்க.

1·537 Å அலைநீளம் கொண்ட X–கதிர்களைப் பயன் படுத்தினால் (1 0 0), (1 1 0 தளங்களின் முதல்வகை, இரண்டாம் வகை விளிம்பு வளைவடைதலுக்குரிய கோணங்களைக் கண்டறிக.

(1) வைரம், கிராஃபைட் ஆகியவற்றின் வடிவங்களைப் பற்றிய விளக்கத்தைச் சேர்க்கவும்.

வைரத்தின் படிக அமைப்பு: வைரத்தின் படிக அமைப்பு ஒரு பக்க மையக் கன சதுரக் கூடமைப்பு வகையாகும். அலகுக் கூட்டினுள் குறிப்பிட்ட இடங்களில் அணுக்கள் அமைந்திருப்பதால், இஃது ஒரு சிக்கலான அமைப்பாகும்.

அடர்த்தியை அளப்பதன் மூலம், வைரத்தின் மோலார் கன அளவு 3·42 க.செமீ. என அறியலபம். எனவே, சராசரி அணு கன அளவு, $\frac{3\cdot42}{N_0} = \frac{3\cdot42}{6\cdot02 \times 10^{23}} = 5\cdot674 \times 10^{-24}$ க.செமீ. ஆகும். ஓர் அலகுக்கூட்டில் x அணுக்கள் இருப்பதாகக் கொண்டால். அலகுக்கூட்டின் கனஅளவு $= x \times 5\cdot674 \times 10^{-24} = d^3$ ஆகும். இதில் கனசதுரத்தின் (விளிம்பு) ஓரத்தின் நீளமாகும்.

ஒரு சாதாரண கன சதுரத்தில் $x = 1$; ஒரு கன சதுர மையக் கனசதுரத்தில் $x = 2$; ஒரு பக்கமையக் கன சதுரத்தில், $x = 4$ ஆகும். இம் மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்தால்,

$x = 1$ ஆயின் $d = 1\cdot784\,\mathring{A}$

$x = 2$ ஆயின் $d = 2\cdot248\,\mathring{A}$

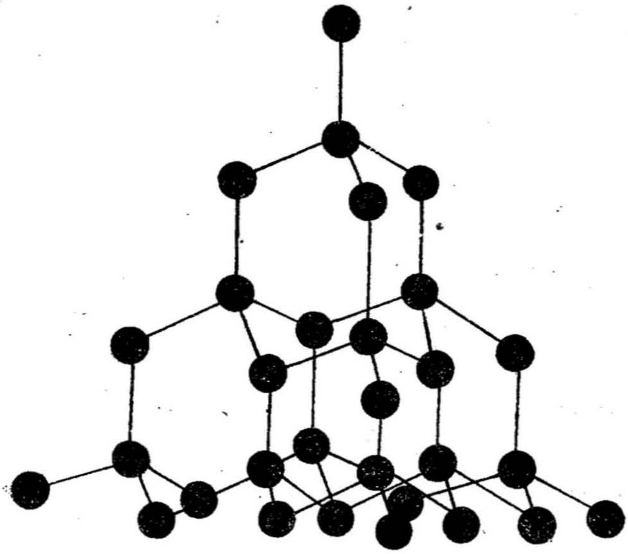
$x = 4$ ஆயின் $d = 2\cdot831\,A$

$x = 8$ ஆயின் $d = 3\cdot568\,\mathring{A}$ ஆகும்.

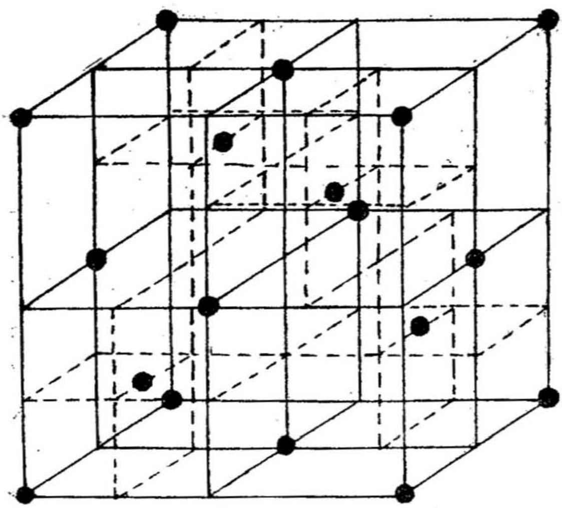
100 தளங்களின் பிரதிபலிப்பை ஆய்வு செய்வதன் மூலம், கூடமைப்பின் இடைவெளி, $0\cdot885\,\mathring{A}$ என அறியப்பட்டது.

எனவே, ($x = 1$)–ஐயுடைய எளிய கனசதுரக் கூடமைப்பு அன்று எனத் தெரியவந்தது. 1 1 1–தளங்களின் பிரதிபலிப்பின்மூலம் அத் தளங்களின் இடைவெளி $2\cdot05\,\mathring{A}$ எனத் தெரியவந்தது. எனவே, கன சதுர ஓரத்தின் நீளம், $2\cdot50 \times \sqrt{3} = 3\cdot55\,\mathring{A}$ ஆகும். இதனால் $x = 8$ என அறியலாம். எனவே, வைரத்தில், ஓர் அலகுக் கூட்டில் 8 அணுக்கள் உள்ளன என அறிகிறோம். ஓர் எளிய பக்க மையக் கனசதுரக் கூடமைப்பில் 4 அணுக்கள் உள்ளன. மேலும் 4 அணுக்கள் 4 புதிய கூடமைப்புப் புள்ளிகளில், சீர்மை யமைப்பில் அமைந்திருத்தல்

வேண்டும், இதனை நிறைவுபடுத்தும் ஒரே அமைப்பு, அடுத்தடுத்த சிறு கனசதுரங்களின் மையங்களில் சீர்மையை மாற்றாமல் ஓர் அணுவைப் பொருத்துவதுதான்.



படம் 6-17.



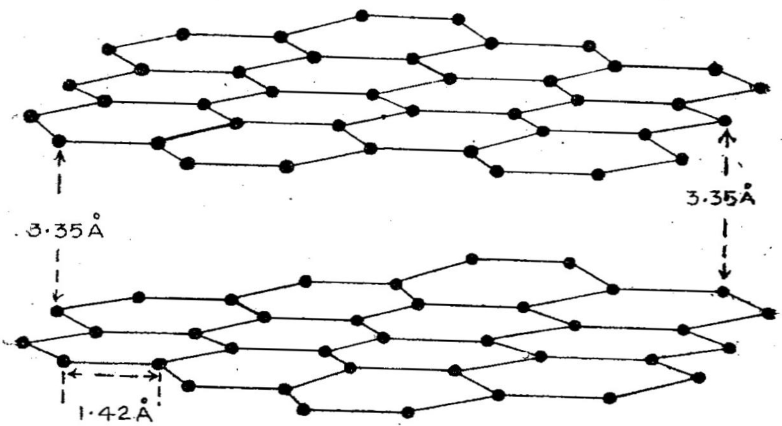
படம்-6.18

மையத்தில் ஓரணுவைக்கொண்ட, ஒரு சிறு கன சதுரத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். ஒன்று விட்டொன்ருக அமைந்த மூலை களில் அணுக்கள் அமைந்துள்ளன. மைய அணு மூலையினின்றும் சம தூரத்தில் அமைந்துள்ளது. தூரம் $= \sqrt{3}\, d/4$. அடுத்தடுத் துள்ள அணுக்கள், அத்தகைய கோடுகளால் சேர்க்கப்பட் டால் படத்தில் காட்டியதுபோன்ற அமைப்புக் கிடைக்கும். எனவே, ஒழுங்கான நான்முகியின் அமைப்புக் கிடைக்கும். $d = 3{\cdot}55\,\mathring{A}$ ஆதலின் வைரத்தில் C—C இடைத்தூரம் $= \sqrt{3}\, d/4$ $= 1{\cdot}54\,\mathring{A}$ ஆகும். சிலிகன், (Silicon), ஜெர்மானியம் (Germanium) பழுப்புநிற ஈயம் (Grey tin) வைரத்தைப் போன்ற அமைப் புடையவை.

அவற்றில்,

d, Si $= 5{\cdot}42$, Ge $= 5{\cdot}62$, பழுப்பு நிற ஈயம் (Grey tin) $= 6{\cdot}46$.

கிராஃபைட்டின் அமைப்பு : பல திண்மங்களில், நன்கு பொதிந்த அணுக்களைக்கொண்ட, தட்டையான அமைப்புகள் உள்ளன. இந்த அணுக்களாலான தகடுகள், படிகம் முழுவதிலும் இணையான அடுக்குகளாக அமைந்துள்ளன. ஒவ்வோர் அடுக் கிலும் அருகருகே உள்ள அணுக்களுக்கிடையில் உள்ள ஈர்ப்பு விசை அதிகம் எனினும், இரண்டு அடுக்குகளுக்கிடையில் விசை குறைவாகும். வைரமே இத்தகைய அடுக்குக் கூடமைப்புக்குச் (Layer Lattice) சிறந்த எடுத்துக்காட்டாகும். இஃது அறுகோண அமைப்புக்கும் எடுத்துக்காட்டாகும். கரி அணுத்தளங்களால் அமைந்ததாகும். இரண்டு அடுக்குகளுக்கிடைத்தூரம் $3{\cdot}41\,\mathring{A}$ ஆகும். ஓர் அடுக்கில் உள்ள அணுக்களுக்கிடைத்தூரம் $1.42\,\mathring{A}$ ஆகும். எனவே, இணைத்தளங்கள் வலிகுறை விசைகளால் பொருந்தியுள்ளன. எனவே, கிரஃபைட் வழவழப்பாக உள்ளது. ஓரடுக்கு மற்றதன்மேல் நழுவி, மசகுத் தன்மையைக் கொடுக் கிறது. ஒவ்வோர் அடுக்கிலுள்ள கார்பன் அணுவும் ஒரே தளத்தில் மூன்று வேறு அணுக்களுடன் இணைந்துள்ளது. எனவே பென்சீன் போன்ற அமைப்புக் கிடைக்கிறது. மைக்கா (Mica) கறுப்புப் பாஸ்பரஸ், ஆர்செனிக், ஆன்டிமனி போன்றவையும் இத்தகைய அடுக்குக் கூடமைப்புகளைக் கொண்டவை. பல சிலிகேட் தாதுக்களும் இத்தகைய அமைப்பை யுடையவை.



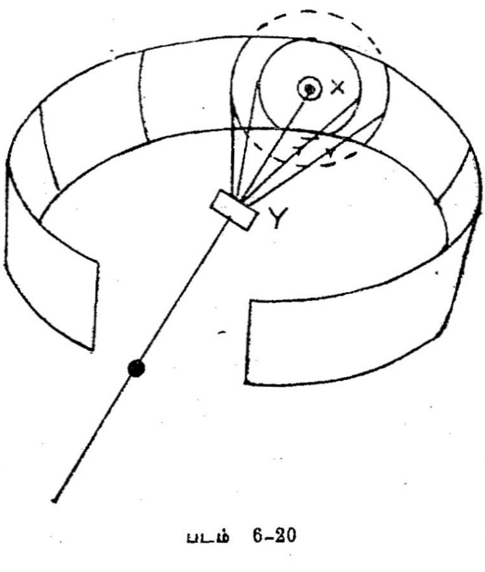
படம் 6–19.

6-10. படிகப் பகுப்பில் பயன்படும் வேறு சில முறைகள் (Certain other methods of crystal analysis)

லவேயின் புகைப்பட முறை, பிரேக்குகளின் நிறல் முறைகள் மட்டுமன்றிப் படிகப் பகுப்பில் பயன்படும் வேறு சில முறை களையும் காண்போம்.

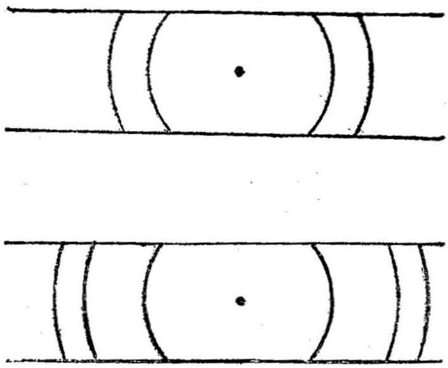
6-10·1. தூள் முறை (Powder diffraction method)

இது 1916–ல் டிபை (Debye), ஷெர்ரர் (Scherer) ஆகியோ



படம் 6–20

ராலும், 1915–ல் உறல் என்பவராலும் தனித்தனியே கண்டுபிடிக்கப்பட்டதாகும். தூளான படிக மாதிரி, மெல்லிய சுவர் கொண்ட கண்ணாடித் தந்துகிக் குழாயில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. ஒரு சீரான (ஒரு படித்தான–Homogeneous) X–கதிர்கள் தூளின் மேல் விழுகின்றன. தூளிலுள்ள சிறு படிகங்கள் அனைத்துத் திசைகளிலும், அமைந்துள்ளன எனலாம். எனவே, அவற்றில் பல படிகங்கள் ஒரே தளத்தில் (1 0 0 எனக் கொள்வோம்.) உச்சப் பிரதிபலிப்புகளை உண்டாக்கும் வசமாக அமைந்திருக்கலாம். இத்தகைய படிகங்களுக்கு முக்கிய அச்சுகளுக்கு இணையான ஆற்றுப்படுதல்கள் இருக்கலாம். விளிம்பு வளைவடைந்த கதிர், படத்தில் காட்டியவாறு கூம்பு வடிவத்தில்



படம் 6-21

உள்ளது. இதே போன்ற பொதுமையக் கூம்புகளை மற்றக் கூடமைப்புத் தளங்களும் (1 1 0, 1 1 1, 2 2 0 போன்றவையும்) கொடுக்கின்றன. விளிம்பு வளைவடைந்த கற்றைக் கூம்புகள் வட்டவடிவமாக வைக்கப்பட்ட புகைப்படத்தாளின் மேல் விழுகின்றன. ஒவ்வொரு கூம்பும் இரண்டு பிறை(வில்)களாகக் கூம்பு புகைப்படத் தாளை வெட்டுமிடத்தில் உண்டாகின்றன. புகைப்படத் தாளினின்றும் மாதிரியின் தூரம் (X, Y ஆரம்) தெரியும். ஒவ்வொரு சீரான ஜதைவரிகளும், விளிம்பு வளைவடையாத தொடு கதிரின் நடுவிலுள்ள பிரகாசமான இடத்தைச் சுற்றி இருக்கும். இவை ஒவ்வொன்றும் கூடமைப்புத் தளத்தைக் குறிக்கின்றன. தொடு கதிர்புள்ளி X–லிருந்து இவ் வில்களின் தூரம் அளக்கப்பட்டு ஆரம் X, Y–ஐயும் அறிந்தால், உச்ச மீளல் கோணம் தெரியும். எனவே, கூடமைப்புத் தளங்களின் இடைத் தூரத்தைக் கணக்கிடலாம்.

திண்மப் பொருள்களிலிருந்து பெறப்பட்ட விளிம்பு வளைவடைதல் மாதிரிகள் பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்தவை. எனவே, X–கதிர் விளிம்பு வளைவடைதலைப் பொருள்களின் தூய்மையையறியும் பண்பறி, அளவறி பகுப்புகளில் பயன்படுத்துகிறோம். அளவறி பகுப்புக்கு நியம விளிம்பு வளைவடைதல் படத்துடன் பொருளுக்கான வரிகளின் செறிவுகளைப் பயன்படுத்துகிறோம். சில கலவைகளின் இயைபை அறியவும் இம்முறை பயன்படுகிறது. எடுத்துக்காட்டாக KCl, NaBr கலவையின் வேதியியல் பகுப்பு, தொகுதிகளை மட்டும் அறியப் பன்யபடுகிறது. ஆனால் விளிம்பு வளைவடைதல் படம், இயைபையும் உறுதிப்படுத்துகிறது.

6-10·2. சுழலும் படிக முறை (Rotating Crystal Method)

ஷிபோல்ட் (Schiebold) என்பவர் 1919–ல் இம்முறையைக் கண்டறிந்தார். ஒரு மிகச் சிறிய நன்கு உருவான படிகம் ஒரு படித்தான X–கதிரின் பாதையில் ஓர் அச்சுச் செங்குத்தாக இருக்கும்படி வைக்கப்படுகிறது. விளிம்பு வளைவடைந்த கதிரின் புகைப்படம் படிகத்தைச் சுற்றி உருளையாக வைக்கப்பட்டுள்ள புகைப்படத் தாளில் எடுக்கப்படுகிறது. படிகம் மெதுவாகச் சுழற்றப்படுகிறது. அடுத்தடுத்த தளங்கள் உச்ச மீளலுக்குத் தேவையானவாறு சுற்றப்படுகின்றன. இத்தகைய ஒவ்வொரு பிரதிபலிப்பும் படத்தில் ஒரு புள்ளியைத் தருகின்றது. வெவ்வேறு புள்ளிகள் வெவ்வேறு வகைமீளலுக் குரியவை. படிகத்தை வெவ்வேறு மூன்று அச்சுகளிலும் சுற்றிப் புகைப்படங்கள் எடுக்கப்படுகின்றன. கூடமைப்பு இடைவெளிகளும், அலகுக் கூட்டின் பருமனும், புள்ளிகளின் இடைத் தூரத்தினின்றும் கிடைக்கும்.

இதன் விளக்கம் எப்பொழுதும் எளிதன்று. புகைப் படம் 6–7–ஐக் காண்க.

படிகத்தைச் சுமார் 20 கோணத்தில் மட்டும் அலைவு செய்து, முறை மேலும் திருத்தப்பட்டது. படத்தாளைப் படிகத்துடன் முன்னும் பின்னும் நகரச் செய்யும் புகைப்படக் கருவி (Camera) பயன்படுத்தப்படுகிறது. இதன் மூலம் படிகத்தின் ஆற்றுப் படுதலை அறிதல் எளிது.

7. எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதல்
(Electron Diffraction)

7-1. அறிமுகம் (Introduction)

1924-ல் தே ப்ரோய் (De Broglie) நகரும் எலக்ட்ரான்களுக்கு அலைப்பண்புகள் உண்டு எனக் கொள்கை அளவில் கூறினர். இக் கூற்று, 1925-ல் டேவிசன் (Davisson), ஜெர்மர் (Germer) ஆகியோரால் சோதனை மூலம் உறுதி செய்யப்பட்டது' நிக்கல் பரப்பின்மேல் எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதல் சோதனையே அவர்களின் புகழ்பெற்ற சாதனையாகும். v, திசை வேகத்துடன் நகரும் எலக்ட்ரான், அலைப்பண்பையும் கொண்டிருத்தல் வேண்டும். அதன் அலைநீளம் λ எனின்,

$$mv = \frac{h}{\lambda}$$ எனத் தொடர்பு பெற்றிருக்கும்.

இதில், m எலக்ட்ரான் எடை $9 \cdot 1 \times 10^{-28}$ கிராம்.

h பிளேங்க் மாறிலி $6 \cdot 62 \times 10^{-27}$ எர்க்-செகண்ட்.

எலக்ட்ரான், V மின்அழுத்த வேறுபாட்டுக்கு உட்படுத்தப்பட்டால், அது $\frac{1}{2} mv^2$ சலனச் சக்தியைப் (இயக்க ஆற்றல்) பெறுகிறது. இது மின்புலத்தில் அது பெற்ற முடுக்கத்தால் ஆகும். எனவே,

$$\frac{1}{2} mv^2 = Ve$$ (e, எலக்ட்ரானின் மின்னேற்றம்)

$$-4 \cdot 8 \times 10^{-10} \ e.s.v.$$

அல்லது $$v = \sqrt{\frac{2Ve}{m}}$$

எனவே, $$\lambda = \frac{h\sqrt{m}}{m\sqrt{2Ve}} = \frac{h}{\sqrt{2Vem}}$$

V-யை வோல்ட்டுகளில் குறித்தால்,

$$\lambda = \frac{\sqrt{300}\ h}{\sqrt{2\,meV}} = \frac{12 \cdot 2 \times 10^{-8}}{\sqrt{V}}$$

இச் சமன்பாட்டில் $V = 10$ வோல்ட்டுகள் எனில், $\lambda = 3 \cdot 8\ \mathring{A}$ ஆகும். $V = 40{,}000$ வோட்ல்டுகள் எனில், $\lambda = 0 \cdot 06\ \mathring{A}$ ஆகும்.

ஆகவே, இத்தகு எல்லை மின்அழுத்த வேறுபாட்டைக் கொடுத்து, எலக்ட்ரான்களை X-கதிர் அலைகளைப்போல் செயல்படச் செய்யலாம். இங்ஙனம் முடுக்கப்பட்ட எலக்ட்ரான் கற்றையைச் சிதறும் பண்புடைய மையங்களையுடைய பொருளின் மேல் விழுமாறு செய்தால் (படிகக் கூடமைப்பு) குறுக்கீடு விளைவுகள் (Interference effects) காணப்படுகின்றன. எனவே, திண்ம அமைப்புகளை அறிவதில், எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதல் ஒரு புதிய முறையாகப் பயன்படுகிறது. X-கதிர்களைக் காட்டிலும், குறைந்த அளவு ஊடுருவும் ஆற்றல் கொண்டவையாதலின் எலக்ட்ரான் கற்றைகள் மேற்பரப்புத் தளங்களிலிருந்து மட்டும் விளிம்பு வளைவடைகின்றன. இது மேலும் ஒரு பயனுகும். புறப்பரப்பு, புறப்பரப்புப் படலங்களை அறிவதில் பெருமளவு பயன்படுகிறது.

7·2. வாயுக்கள், ஆவிகள் ஆகியவற்றுல் எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதல் (Electron diffraction of gases and vapours)

X-கதிர் விளிம்பு வளைவடைதலும், எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதலும் ஒரு வாயுவின் வழியாக X-கதிர்கள் செலுத்தப்படும்போது, ஒரு வரையறுக்கப்பட்ட மாதிரி கிடைக்கிறது. மூலக்கூறிலுள்ள அணுக்களால் விளிம்பு வளைவடைதலுக்குள்ளாகியதால், இம் மாதிரியில் பல பொது மையவளையங்கள் கிடைக்கின்றன. மூலக்கூறுகள் அதிக இடைவெளியில் பிரிந்திருப்பதால் அவை ஒன்றுடனென்று குறுக்கிடுவதில்லை.

இவ் வறிவின் கொள்கை P. டிபை (P. Debye), P. எரன்ஃபெஸ்ட் (P. Ehrenfest) ஆகியோரால் 1915-ல் கண்டுபிடிக்கப்பட்டது. ஆனுல் 1929 வரை டிபையின் சமன்பாடு, குறிப்பிட்ட வாயுக்களுக்குப் பயன்படுத்தப்படவில்லை. 1929-ல்தான் டிபை சமன்பாட்டைக் குறிப்பிட்ட வாயுக்களுக்குப் பயன்படுத்தி மூலக்கூறு பரிமாணங்களைப் பற்றிய விவரங்களைப் பெற்றுர், இத்தகைய விவரங்கள் எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதலால்.

மிக எளிதில் கிடைக்குமாதலின், X–கதிர்களை வாயுக்களுக்குப் பயன்படுத்துவதில் மேற்கொண்டு அறிவியலாளர்களின் கவனம் செல்லவில்லை.

7.3. வகைகள் (Types)

எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதல் இருவகைப்படும். அவை யாவன: (1) ஒன்றிய விளிம்பு வளைவடைதல்; (2) ஒன்றுத விளிம்பு வளைவடைதல். இவற்றில் 2–ஆவது காம்ப்டன் விளைவு (Compton effect) காரணமாக உண்டாகும் சமான அலைநீள வேறுபாட்டுக்குரியது. இது மிகக் குறைந்த சிதறுகோணங்களில் மட்டும் உண்டாவதாதலின் இப்போதைக்கு இதை நாம் விட்டுவிடுவோம். ஒன்றிய அல்லது மீளும் தன்மையுடைய (Elastic) விளிம்பு வளைவடைதல் H-மார்க் (H. Mark), R. வீர்ல் (R. Weiri) ஆகியோரால் 1930–ல் பெறப்பட்ட சமன்பாட்டினால் குறிக்கப்படுகிறது.

X–கதிர்களுக்குப் பயன்படும் சமன்பாட்டைப் போன்றதே இதுவும். முதனிலை எலக்ட்ரான் கற்றைக்கும், சிதறிய எலக்ட்ரான் கற்றைக்கும் இடையிலுள்ள கோணம் θ ஆயின், சிதறிய கற்றையின் செறிவு

$$I_{\theta} = k \sum_i \sum_j \psi_i \ \psi_j \ \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$$

இதில் k ஒரு மாறிலி. ψ ஒவ்வொரு குறிப்பிட்ட அணுவிலுள்ள எலக்ட்ரான்களின் சிதறல் காரணியாகும். x_{ij} என்பது l_{ij} என்பதன் அடிப்படையில் வரையறுக்கப்படுகின்றது. l_{ij} என்பது ij எனக் குறிக்கப்படும் அணுக்களின் மையங்களுக்கிடையிலுள்ள தூரமாகும். அஃதாவது,

$$x_{ij} = 4\pi l_{ij} \ \frac{\sin \theta/2}{\lambda}$$

λ எலக்ட்ரான்களின் அலைநீளம் ψ–யின் மதிப்பு அணுவின் அணு எண்ணையும், X–கதிர்களுக்கு அணுவின் சிதறல் காரணியையும் பொறுந்தது. மேலும், θ, λ ஆகியவற்றையும் பொறுத்தது. குறிப்பிடத்தக்க சிதறல்கோண மதிப்புகளுக்கு இதனை அணு எண்ணால் பதிலீடு செய்யலாம். எனவே, சமன்பாடு,

$$\frac{I}{k} = \sum_i \sum_j z_i \ z_j \ \frac{\sin x_{ij}}{x_{ij}}$$ என மாறும்.

சிதறும் செறிவு, ஒரு குறிப்பிட்ட கோணம் θ–வில் அனைத்து $z_i z_j(\sin x_{ij}/x_{ij})$ மதிப்புகளின் கூட்டுத் தொகையாகும் என

இச் சமன்பாடு குறிக்கிறது. ஒவ்வோர் அணுவுக்குரிய சிதறலையும் உள்ளடக்கி, மூலக்கூறிலுள்ள இயலக்கூடிய அனைத்து ஜதை அணுக்களுக்குமுரிய பகுதிகள் கணக்கில் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. சிதறல் $(\sin x)/x$ எனும் அளவைப் பொறுத்தது x, θ இவை உள்ளடக்கியது. எனவே, I, θ அதிகரிக்க அதிகரிக்கத் தொடர்ந்த ஓர் உச்ச, நீசங்களைக் கொண்டுள்ளது. இக் காரணத்தால்தான், ஒரு வாயு அல்லது ஆவிக்குள் செலுத்தப்படும் (நுண்ணிய) மெல்லிய எலக்ட்ரான் கற்றை, ஒரு புகைப்படத் தாளின்மேல், தொடரான பொது மைய வளையங்களைக் கொண்டுள்ளது. கறுப்பு வளையங்கள் உச்சச் சிதறலைக் குறிக்கின்றன. இடையிலுள்ள செறிவு குறைந்த பாகங்கள் எலக்ட்ரான் சிதறல் குறைவாக இருக்கும் கோணங்களைக் குறிக்கின்றன.

7·4. சோதனை முறை (Experimental method)

சுமார் 50,000 வோல்ட்டுகளுக்கு முடுக்கப்பட்ட ஒரு மெல்லிய எலக்ட்ரான் கற்றை, சோதனைக்கு எடுத்துக்கொள்ளப்பட்ட வாயு அல்லது ஆவியின் மேல் நேர்க்கோணத்தில் விழுகிறது. கருவியில் அழுத்தம் 10^{-5}மி.மீ. அளவுக்குப் பம்பினால் குறைக்கப்படுகிறது. இக் கற்றை சுமார் 0·5 முதல் 5 செகண்டுகளுக்குப் புகைப்படத் தகட்டின்மேல் விழுமாறுசெய்யப்படுகிறது. பின்னர்த் தகடு எடுக்கப்பட்டுத் துலக்கப்படுகிறது. சிதறலும் செறிவுகளின் உச்ச நீசங்களின் தோராயமான இடங்கள் ஒரு வலிமிகு ஒளிக்கு நேரே தகட்டைப் பிடித்துக் குறிக்கப்படுகிறது. ஒளி அடர்த்தி அளவு முறைகளும் பயன்படுத்தப்படுகின்றன. எலக்ட்ரான் முடுக்க அழுத்தங்கள் தக்க வோல்ட் மீட்டர் அல்லது மில்லி அம்மீட்டர் தடுப்பான் (Resistance) ஆகியவற்றால் அளக்கப்படுகின்றன. சமான அலைநீளத்தை இதனின்றும் பெறலாம்.

7·5. சிதறல் செறிவு வரைகோடுகள் (Scattering intensity curves)

மேலே கண்ட சமன்பாட்டின் பயனை விளக்க ஓர் எடுத்துக்காட்டினைக் கொள்வோம். கார்பன் டெட்ராக்ளோரைடு ஒரு வசதியான எடுத்துக்காட்டாகும். இம் மூலக்கூறு ஒரு நான்முகியாகும். அனைத்துக் குளோரின் அணுக்களும் சமமாகும். சிதறல் சமன்பாடு.

$$\frac{I}{k} = z^2{}_c + 4\,z^2{}_{cl} + 12\,z^2{}_{cl}\,\frac{\sin x_{cl-cl}}{x_{cl-cl}} + 8 z_c z_{cl}\,\frac{\sin x_{c-cl}}{x_{c-cl}}$$

வலப்பக்கமுள்ள முதல் காரணி, கார்பன் அணுவுக்கு மட்டும் உரிய சிதறலாகும். இரண்டாவது, நான்கு குளோரின் அணுக்களின் தனித்தனிச் சிதறலுக்குரியதாகும். இவ் விரண்டு அளவுகளில் l_{ij}-வுக்குரிய மதிப்புப் பூஜ்யமாகும். எனவே, x_{ij}-வும் பூஜ்யமாகும். $(\sin x_{ij})/x_{ij} = 1$ ஆகும். மூன்ருவது காரணி, ஒவ்வொரு குளோரின் அணு ஜதைக்குமுரிய சிதறலாகும். பன்னிரண்டு ஜதைகள் இயலுமாதலின், 12 எனும் எண், சிதறல்காரணிக்கு முன் சேர்க்கப்படுகிறது. நான்காவது ஒரு கார்பன்-குளோரின் ஆகிய அணுக்களுக்கிடையிலுள்ள சிதறலுக்குரியதாகும். இத் தகைய எட்டுத் தனித்தனிக் காரணிகள் இயலும். ஒரு நான்முகி அமைப்பை எடுத்துக்கொள்வதால் கார்பன், குளோரின் ஆகிய வற்றுக்கிடையில் உள்ள தூரம் l_{c-cl} இரு குளோரின் அணுக் களுக்கிடையிலுள்ள தூரம் l_{c-cl}-ஐப் போல் $\sqrt{\frac{3}{8}}$ மடங்காகும்.

$$\text{எனவே, } x_{c-cl} = \sqrt{\frac{3}{8}}\, x_{cl-cl}.$$

எனவே, மேலே கண்ட சமன்பாட்டை

$$\frac{I}{k} = 6^2 + 4 + 17^2 + 12\times 17^2(\sin x)/x$$
$$+ 8\times 6\times 17\left(\sin\sqrt{\frac{3}{8}}\,x\right)\Big/\sqrt{\frac{3}{8}}\,x$$

இதில் 6-ஆம், 17-ஆம் கார்பன், குளோரின் ஆகியவற்றின் அணு எண்கள். x என்பது சமன்பாடு

$$x_{ij} = 4\pi l_{ij}\frac{\sin\theta/2}{\lambda} \text{-வின் வடிவாகும்.}$$

இதில் l_{cl-cl} தூரமாகும். உச்ச, நீசச் செறிவுகளின் இடங்களை அறிவது இன்றியமையாததாகும். இதனை அறிய $\frac{I}{k}$ மேலே கண்ட சமன்பாடு

$$\frac{I}{k} = 6^2 + - - - -$$

என்பதிலிருந்து x-க்கு 0 முதல் 50 வரை மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்து வரைபடத்தின் மூலம் அறியப்படுகிறது. சிதறல்களின் சரியான செறிவு தேவையில்லை. உச்ச, நீசம் உண்டாகும் x-ன் மதிப்புகள் மட்டும் தேவையாதலின், சமன்பாட்டில் வலப் பக்கத்திலுள்ள முன் இருபகுதிகளைத் தள்ளிவிடலாம். ஏனெனில்,

அவை மாறிலி மதிப்புகளை வழங்குகின்றன. இது பொதுவான உண்மை. எனவே, செறிவுச் சமன்பாட்டில் தனி அணுக்களுக்குரிய சிதறலை எடுத்துக்கொள்ள வேண்டியதில்லை. இங்ஙனம் எடுத்துக்கொண்டால், கார்பன் டெட்ரா க்ளோரைடுக்குரிய முதல் மூன்று உச்சங்கள் முறையே x-ன் 7·75, 13·9, 20·6 ஆகிய மதிப்புகளில் உண்டாகும்.

-புகைப்படத் தகட்டில், விளிம்பு வளைவடைதல் வளையங்களின் இடங்களைத் தொடுகதிர் இடங்களுடன் ஒப்பு நோக்கி, உச்சச் செறிவுக்குரிய சிதறல் கோணங்களைக் கணக்கிடறியலாம். எலக்ட்ரான் முடுக்க அழுத்தங்களிலிருந்து அலைநீளம் தெரிந்த எலக்ட்ரான் கற்றைகளைப் பயன்படுத்திக் கார்பன் டெட்ரா க்ளோரைடுக்கான முதல் மூன்று உச்சங்களுக்கு $\left(\sin\frac{\theta}{2}\right)\Big/\lambda$-வின் மதிப்புகளைப் பெறலாம். இங்ஙனம் கிடைத்த மதிப்புகள் முறையே $0{\cdot}217,\ 0{\cdot}380,\ 0{\cdot}555 \times 10^8$ ஆகியவை.

எனவே, சமன்பாட்டினின்றும்

(1) $7{\cdot}75 = 0{\cdot}217 \times 10^8 \times 4\pi l,$
எனவே, $l = 2{\cdot}81 \times 10^{-8}$ செ.மீ.

(2) $13{\cdot}9 = 0{\cdot}38 \times 10^8 \times 4\pi l.$
எனவே, $l = 2{\cdot}91 \times 10^{-8}$ செ.மீ.

(3) $20{\cdot}6 = 0{\cdot}555 \times 10^8 \times 4\pi l,$
எனவே, $l = 2{\cdot}95 \times 10^{-8}$ செ.மீ.

சோதனைமூலம் கண்டறிந்த உச்சச் சிதறல்களை ஒப்பு நோக்க, கார்பன் டெக்ரா க்ளோரைடிலுள்ள Cl—Cl தூரம் சுமார் $2{\cdot}85\,\mathring{A}$, என அறிகிறோம்.

எனவே C—Cl தூரம் $\sqrt{\frac{3}{8}} \times 2{\cdot}85$ அஃதாவது $1{\cdot}74\,\mathring{A}$ மேலும், மேலும் ஆய்ந்ததில் இம் மதிப்பு $1{\cdot}76\,\mathring{A}$ எனக் கிடைத்தது.

இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட காரணிகள் (Parameters): கார்பன் டெட்ரா க்ளோரைடில் நாம் ஒரே ஒரு காரணியை மட்டும் எடுத்துக்கொண்டோம். அஃதாவது, Cl—Cl தூரத்தை மட்டும் எடுத்துக்கொண்டோம். இஃது இயலும்போது, இதே

போன்ற முறைகளும் அணுஇடைத் தூரங்களை அளப்பதில் பயன்படலாம். பல பொருள்களில் இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட காரணிகளைக் கையாள வேண்டியிருக்கும். கந்தக ஈராக்ஸைடு (Sulphur dioxide) அல்லது குளோரின் ஓராக்சைடு (Chlorine monoxide) போன்ற கோண மூலக்கூறுகளுக்கு, இரண்டு காரணிகள் தேவை. அவையாவன: அணுஇடைத் தூரமும், பிணைப்புக் கோணமும் ஆகும்.

ஒரு காரணியின் பல்வேறு மதிப்புகளுக்குச் சிதறல் வரை கோட்டை அறிய வேண்டியுள்ளது. எடுத்துக்காட்டாக, L. E. சட்டன் (L. E. Sutton), L. O. பிராக்வே (L. O. Brockway) ஆகியோர் 1935-ல் பிணைப்புக் கோணங்களை 60°, 90°, 120°, 150°, 180° எனக் கொண்டு, ஒவ்வொரு கோணத்துக்கும் கொள்கை அளவிலான சிதறல்செறிவு வரைபடத்தைப் பெற்றனர். விளிம்பு வளைவடைதல், உச்ச, நீசங்களைச் சோதனை மூலம் கண்டறிந்ததில் அவற்றின் இடங்கள் ஏறக்குறைய 120°-க்குரிய கொள்கை வரைபடங்களை ஒத்திருந்தன. மேலும் ஆய்ந்ததில், அதன் மதிப்பு 111 ± 2 கோணத்தைக் கொடுத்தது. உச்ச, நீசங்களின் இடங்களிலிருந்து குளோரின் ஆக்சிஜன் தூரம் $1{\cdot}71 \mp 0{\cdot}02\mathring{A}$ என அறிகிறோம். இரண்டுக்கும் மேற்பட்ட காரணிகளைக் கொண்டு ஒரு மூலக்கூறை விளக்குவதானால், மாதிரிச் செறிவு வரைகோடுகளின் எண்ணிக்கை அதிகமாகிறது. ஆனால் சரியான மதிப்புகளைக் கண்டறியும் முறைகளின் கொள்கை மாறுவதில்லை.

7·6. ஆரப் பகிர்வு முறை (Radial distribution method)

நீர்மங்களின் X-கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல் மாதிரிகள் L. பாலிங் (L. Pauling), பிராக்வே (L.O. Brockway)ஆகியோரால் விவரிக்கப்பட்டுள்ளன. பகிர்தல் காரணி (Distribution function) மூலக்கூறை உண்டாக்கும் கனஅளவு மூலங்களுக்குரிய சிதறல் திறன்களின் பெருக்குத்தொகையாகும். இம் மூலக்கூறில் மூலங்கள் l இடைத்தூரத்தில் உள்ளன. பகிர்தல் காரணி விளிம்பு வளைவடைதல் வளையங்களின் செறிவுகளினின்றும் கணக்கிடப்படுகிறது. இதன் மதிப்புகள் l-க்கு எதிராக வைக்கப்பட்டு வரைபடங்கள் வரையப்படுகின்றன. வரைகோட்டில் உச்சங்கள், முக்கிய சிதறல் மையங்களுக்கு இடையிலுள்ள இடைத் தூரத்தைக் குறிக்கின்றன. எனவே, அவை அணுஇடைத் தூரங்கள் ஆகும். எனவே, இந்த ஆரப்பகிர்வு முறை, முக்கிய அணுஇடைத் தூரங்களைத் தருகிறது. எந்த மூலக்கூறு அமைப்பையும் நாம் கருத்தில் கொள்ள வேண்டியதில்லை.

இம் முறையின் குறைபாடாவது, பல உச்சங்கள் இருந்தால் குறிப்பிட்ட அணுப்பிரிவுக்கு அதை நாம் உரியதாக்க முடியாது.

7·7. எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதலின் பயன்கள் (Applications)

எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதல் இரு பெரும் பயன்களை உடையது. (1) மூலக்கூறு அமைப்புகளைத் தீர்மானித்தல், (2) அணு இடைத்தூரங்கள். குளோரின் ஓராக்சைடில், ஆக்சிஜன் பிணைப்புக்கோணம் சுமார் 111° என அறியப்பட்டது. இரு மிதைல் ஈதர், டை ஆக்சேன், ஆக்சிஜன் ஃப்ளூரைடு ஆகியவற்றின் வடிவங்களைத் தீர்மானிப்பதிலும் இத்தகைய முறைகள் பயன்படுத்தப்பட்டுள்ளன. குளோரோஃபார்ம், மெதிலீன் குளோரைடு ஆகியவற்றில் C—Cl கோணங்கள் 111 ± 2° என அறியப்பட்டது. இருமுனை திருப்புத்திறனல் எதிர்பார்க்கப்பட்ட, இதைவிட அதிகமான மதிப்புகள் தவறு என்பதனை இது காட்டு கிறது. இரு குளோரோ எதிலீன், இரு புரோமோ எதிலீன் ஆகியவற்றின் விளிம்பு வளைவடைதல் மாதிரிகள், ஒரு பக்கம், மறுபக்கம் ஆகிய இரண்டு அமைப்புகளுக்குமிடையில் உள்ள வேறுபாட்டை விளக்குகின்றன. ஒரு பக்கச் சேர்மத்தில் மிக முக்கிய சிதறல் அணுவான ஹாலஜன் அணுக்கள், மாறுபக்கப் பெறுதியில் இருப்பதைவிட நெருக்கமாக உள்ளன. ட்ரை அசோ Try aso) தொகுதிகள் ($-N_3$), டை அசோ தொகுதிகள், அலிஃபேட்டிக் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் அமைப்புகள் பல்வேறு கருத்துகளையும் மனத்தில் கொண்டு அறியப்பட்டுள்ளன. பேரக் கார் அளவுகளின் அடிப்படையில், ஒவ்வொன்றிலும் வளைய அமைப்புகள் பொருந்துகின்றன. ஆனல் எலக்ட்ரான் சிதறல் முறைகள்மூலம் இவ்வமைப்புகள் தவறு எனத் தெளிவாக நிரூபிக் கப்பட்டுள்ளது. இப்போது ஐயமின்றி மிதைல் அசைடு (Azide), டை அசோமீத்தேன் ஆகிய் இரண்டுமே, நேரான மூலக் கூறுகள் என அறியப்பட்டுள்ளன. உண்மையான அமைப்பு களில் ஒத்த சக்தியுடைய பல அமைப்புகளுக்கிடையில் உடனி சைவு உள்ளது.

எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதலால் தீர்மானிக்கப்பட்ட அணு இடைத் தூரங்கள், அணுஆரங்களின் கூட்டுத்தொகை விதிக்குச் சான்ருகத் திகழ்கின்றன. அல்லது மேலும் சரியாகச் சொன்னல், பிணைப்பு நீளங்களுக்குச் சான்ருகின்றன. இதற்கு முரண்பாடான விவரங்கள் காணப்பட்டால் விளக்கம் தருவது அவசியம். பெரும்பாலான முரண்பாடுகளில் இரண்டு அல்லது மேற்பட்ட அமைப்புகளுக்கிடையில் உடனிசைவு இருப்பதே

காரணமாகும். எடுத்துக்காட்டாக, கார்பன் டை ஆக்சைடில் கார்பன் – ஆக்சிஜன் இடைத்தூரம் $1{\cdot}13\mathring{A}$ ஆகும். கூட்டுத் தொகை மதிப்புகள் இரட்டைப் பிணைப்புக்கு $1{\cdot}24\mathring{A}$ தான். மூவிணைப்புக்கு $1{\cdot}11\mathring{A}$. எனவே, அயனி நிலைகள் $^{-}O-C\equiv O^{+}$, $^{+}O\equiv C-O^{-}$-ம் அமைப்புக்குப் பண்பு வழங்குகின்றன. கார்பன் சப்-ஆக்சைடு, சயனோஜன், நைட்ரஸ் ஆக்ஸைடு ஆகியவற்றிற்கான அணுஇடைத் தூரங்களும் ஒவ்வொன்றிலும் ரெசொனென்ஸ் இருப்பதை உறுதிப்படுத்துகின்றன. பென்சீனில், கார்பன்–கார்பன் பிணைப்பு $1{\cdot}39\mathring{A}$ ஆகும்.

இதனை ஒற்றைப் பிணைப்புக்கான மதிப்பு $1{\cdot}54\mathring{A}$, ஈரிணைப்புக்கான மதிப்பு $1{\cdot}33\mathring{A}$ ஆகியவற்றுடன் ஒப்பிடலாம். அலை இயக்க இயல் கணக்கீடுகள், கெகுலேயின் இரண்டு அமைப்புகள் தாம் முக்கிய உடனிசைவு நிலைகளாகும் எனக் காட்டுகின்றன. எனவே, பென்சீனில் ஒவ்வொரு கார்பன்—கார்பன் பிணைப்பும் ஒரு பாதி ஈரிணைப்புப் பண்பை ஏற்கிறது. கிராஃபைட்டில் அடுத்தடுத்த கார்பன் அணுக்களுக்கிடையிலுள்ள தூரம், $1{\cdot}42\mathring{A}$. ஈரிணைப்புப் பண்பு 1/3 மட்டும்தான். ஒற்றைப் பிணைப்பு, ஈரிணைப்பு, பென்சீன் பிணைப்பு, கிராஃபைட் பிணைப்பு ஆகிய நான்கு கார்பன்—கார்பன் பிணைப்புத் தூரங்களை, அவற்றின் ஈரிணைப்புப் பண்பு அளவுக்கு எதிராக வைத்து வரைபடம் வரைந்தால், ஒரு சீரான வரைகோடு கிடைக்கிறது. இக்கோட்டின் உதவியால் கார்பன்—கார்பன் பிணைப்புக்கு ஈரிணைப்புப் பண்பு எவ்வளவு என்பதைப் பிணைப்புத் தூரத்தினின்றும் அறியலாம் (எல். பாலிங்-L. Pauling, L. O: பிராக்வே-L O. Brockway).

எலக்ட்ரான், மற்றும் X-கதிர் விளிம்பு வளைவடைதலின் குறைகள் :— (1) சோதனையால் பெற்ற வரை படங்களில் சில சிறு உள் வளைவுகள் காணப்படுகின்றன, இவை சோதனையால் பெற்ற மதிப்புகளுக்குரியவை. சில மதிப்புகளால், சில காரணிகளை மட்டுமே நாம் பெறலாம். ஒரு பெரிய மூலக்கூறினை இம் முறைக்கு உட்படுத்துவது இயலாது. பெரிய மூலக்கூறுகளில் கார்பன் டெட்ரா க்ளோரைடு, பென்சீன் போன்ற சிலவற்றிற்கு மட்டுமே இம் முறை பொருந்தும். ஏனெனில், இவற்றில் ஜியோமிதித் தொடர்பு பல அணுஇடைத் தூரங்கள் ஒன்றுக்கொன்று சமமாக அமைந்து காணப்படுகிறது.

(2) எலக்ட்ரான் கற்றை ஹைட்ரஜன் அணுக்களால் நன்கு சிதறலுக்கு உள்ளாக்கப்படுவதில்லை, எனவே, மூலக்கூறுகளில் இத்தகைய அணுக்களின் இடத்தை எளிதில் கண்டறிய இயலாது. இவற்றில் முதல் குறைபாடு, X–கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல் முறையில் தீர்க்கப்படுகிறது. ஏனெனில், இம்முறை பல சிதறிய கதிர்களைக் கொடுக்கிறது. எனவே, அதிக விவரங்களைத் தருகிறது. இரண்டாவது குறைபாடு இம்முறையினுல் நீக்கப்படுவதில்லை. இது நியூட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதலால் நீக்கப்படுகிறது. ஏனெனில், புரோட்டான்கள், நியூட்ரான்களுக்கு அதிகக் குறுக்களவைத் தந்து, பெருமளவு சிதறடிக்கின்றன.

8. மோலார் மின்முனைவாக்கமும், இருமுனை திருப்புத் திறனும்

(Molar Polarisation and Dipole Moment)

8·1. மின்முனை யுடைய, மின்முனை யற்ற மூலக்கூறுகள் (Polar and Nonpolar Molecules)

நேர்மின்னேற்றமுடைய அணுக்கருக்களும், எதிர் மின்னேற்ற முடைய எலக்ட்ரான்களும் ஒரு மூலக்கூறின் புறவெளியில் பரவி யுள்ளன. பல்வேறு மூலக்கூறுகளிலும், இப் பல்வேறு துகள்கள் அமைந்துள்ள விதம் வேறுபடுகிறது. நேர் மின்னேற்ற அணுக் கருவின் மையமும், பரவியுள்ள எலக்ட்ரான்களின் மையமும், ஒன்றுடனென்று பொருந்தி இருக்கலாம் ; அல்லது பொருந் தாமல் வெவ்வேருகவும் இருக்கலாம். இரண்டும் ஒன்ருயின், மூலக்கூறு ஒரு மின்முனை யற்ற (Non-Polar) மூலக்கூருகும். எடுத்துக்காட்டுகள்: H_2, Cl_2, N_2, CO_2, CH_4, C_6H_6 முதலியவை. மாருக. இரண்டும் வெவ்வேருயின், மின் முனைகொண்ட (Polar molecule) மூலக்கூருகும். எடுத்துக்காட்டுகள் : HCl, CH_3Cl, $CHCl_3$, $C_6H_5NO_2$, H_2O, NH_3 போன்றவை,

மூலக்கூறு முழுவதையும் எடுத்துக்கொண்டால், அது மின் நடுநிலையுடையது. எனவே, நேர்மின்னேற்றத்தின் மையத்தில் $+e$ (நேர்) மின்னேற்றம் இருப்பின், எதிர் மின்னேற்றத்தின் மையத்தில் $-e$ (எதிர்) மின்னேற்றம் இருக்கும். ஒருமின் முனை யுடைய மூலக்கூறின் இவ் விரு மையங்களுக்கிடையில் உள்ள தூரம் l ஆயின், அதில் ஒரு நிலைத்த மின்உந்தம் இருக்கும். அதற்கு இரு மின்முனை திருப்புத் திறம் அல்லது இரு மின்முனை உந்தம் ((Dipole moment) μ என்று பெயர்.

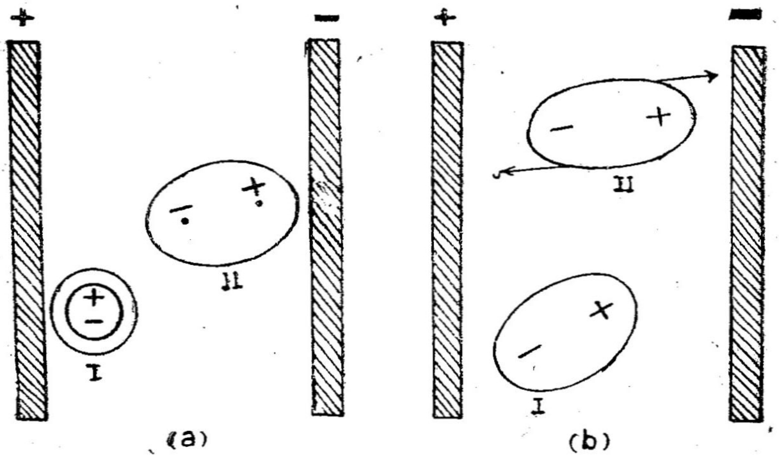
$$\mu = e \times l$$

மின்முனை யற்ற மூலக்கூறில் $e = 0$ ஆதலின் $\mu = 0$ ஆகும்.

8·2. மின் முனைவாக்கம் (Electrical polarisation)

முதலில் மின்முனை யற்ற மூலக்கூறுகளை எடுத்துக்கொள் வோம். மின்முனையற்ற மூலக்கூறு மின்னேற்றப்பட்ட இரு

தகடுகளுக்கிடையில் வைக்கப்பட்டால், நேர்மின்னேற்ற முள்ள அணுக்கரு எதிர்மின்னேற்றத் தகட்டை நோக்கியும், எதிர் மின்னேற்றமுள்ள எலக்ட்ரான்கள் நேர்மின்னேற்றத் தகட்டை நோக்கியும் ஈர்க்கப்படும்.



படம் 8–1

எனவே, ஒன்றாக இருந்த அணுக்கருமையமும், எலக்ட்ரான் மையமும் விலகிச் செல்லும். எனவே, மூலக்கூறில் மின்முனை மையங்கள் பிரிதல் நிகழும். இதன் விளைவாக ஓர் இரு மின் முனையி (Dipole) உண்டாகும். இதற்கு இடப்பெயர்ச்சி முனை வாக்கம் (Distortion polarisation) என்று பெயர், மின்புலம் நீக்கப்பட்டால், இத்தகைய மின்முனைவாக்கமும் மறைந்துவிடும். இத்தகைய மின்முனைவாக்கத்துக்குத் தூண்டப்பட்ட மின்முனை வாக்கம் என்று பெயர். தூண்டப்பட்ட இருமின் முனையி, தூண்டப் படும்போது ஏற்றுக்கொள்ளும் மின்முனை உந்தத்துக்குத் தூண்டல் உந்தம் (Induced moment) என்று பெயர். இத் தூண்டல் உந்தம் புலவலிக்கு நேர்விகிதத்தில் இருக்கும்.

$$\mu = \alpha X$$

விகித மாறிலி α–வுக்கு, மூலக்கூறின் மின்முனைவாக்கத் திறன் (Polarisability) என்று பெயர். எனவே, α என்பது ஓர் அலகுத் திறனுடைய புலத்தால் தூண்டப்படும் உந்தம் ஆகும்.

α, மூலக்கூறு மின்முனையாகும் (எளிமை) தன்மை அல்லது மின்புலத்தில், நேர், எதிர் மின்னேற்றங்கள் ஒன்றினின்றும் மற்றொன்று விலகிச் செல்லும் தன்மையைக் குறிக்கும். மூலக்கூறு

சீரற்றதாயின் (Non-Symmerical) இத் தன்மை வெவ்வேறு திசைகளில் வெவ்வேருக இருக்கும். அங்ஙனமாயின், α ஒரு சராசரி மதிப்பைக் குறிக்கும்.

8·3. மொசோட்டி—கிளாசியஸ் சமன்பாடு (Mesotti—Clausius equation).

ஒரு சீரான மின்புலத்தின் இரு மின்னேற்றத் தகடுகளுக்கிடைத்திறன் E_0 எனக் கொள்வோம். மின்முனையற்ற ஊடகத்தில் இத் திறன் E-யாகக் குறைக்கப்படும். ஏனெனில், மூலக்கூறில் தூண்டப்பட்ட இருமின்முனை கொடுக்கப்பட்ட புலத்திற்கு எதிர்த் திசையில் செயல்படும். E_0-வுக்கும் E-யிக்கும் உள்ள விகிதம், ஊடகத்தின் மின்கோடு புகுஎண் D (Dielective constant of the medium) எனப்படும். அஃதாவது,

$$\frac{E_0}{E} = D$$

மின் நிலை இயல் மூலம் (Electrostatics)

$$E_0 = E + 4\pi I \quad \dots \quad \dots \quad \dots \qquad (1)$$

அல்லது $(D - 1) E = 4 \pi I$ என நிரூபிக்கலாம்.

I என்பது ஓர் அலகு தூண்டப்பட்ட மின் உந்தம் ஆகும். அஃதாவது $I = \mu_i n$

n என்பது ஒரு க. செ. மீ.-ல் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கையாகும்.

ஒரு மூலக்கூறின்மேல் செயல்படும் மின்புலத்தின் திறன் X-ஆகும். இத் திறன் பல்வேறு பகுதிகளால் ஆனது.

(1) மின் தகடுகளில் உண்டான மின்னேற்றம் E_0

(2) விசை $-4\pi I$ தகடுகளுடன் ஒட்டிய இரு மின்முனைகளினுல் உண்டானது.

(3) $\frac{4}{3}\pi I$ கோளவாயின் பரப்பில் தூண்டப்பட்ட மின் விளைவுகள்.

(4) மூலக்கூறுகளால் வாயில் உண்டான புலனையும் சேர்த்தல் வேண்டும். வெளிப்புலன் அற்ற நிலையில், ஒரு நீர்மம் அல்லது வாயுவில் மூலக்கூறுகள், கண்டபடி திசைமுகப்படுத்தப் பட்டிருக்கும். எனவே, (4)-ஆவது விசை பூஜ்யம் எனக் கொள்ளலாம். எனின்,

$$X = E_0 + \frac{4}{3}\pi I - 4\pi I \quad \ldots \quad \ldots \quad (2)$$

$$(D - 1)E = 4\pi I \quad \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

என்ற சமன்பாட்டினின்றும் பதிலீடு செய்தால்,

$$X = E + 4\pi I + \frac{4}{3}\pi I - 4\pi I$$

$$= E + \frac{4}{3}\pi I = \left(\frac{D+2}{3}\right)E \quad \ldots \quad (4)$$

$$I = \mu_i n$$

என அறிவோம். இதனையும் (1),(2) ஆகியவற்றையும் சேர்த்தால்

$$\frac{(D-1)}{D+2} = \frac{4}{3}\pi n \alpha \quad \ldots \quad (5)$$

என அறியலாம்.

ஊடகத்தின் அடர்த்தி ρ-வும், அதன் மூலக்கூறு எடை M-ம் ஆயின், ஓர் அலகு பருமனில் உள்ள மூலக்கூறுகளின் எண்ணிக்கை $n = \frac{N_0 \rho}{M}$ ஆகும்.

இதில் N_0 என்பது அவகேட்ரோ எண். இதனை (5)-ல் பதிலீடு செய்தால்,

$$\frac{D-1}{D+2}\,\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha.$$

இச் சமன்பாட்டின் இடப்பக்கம் மோலார் மின்முனைவாக்கம் எனப்படும். இது P_i எனும் எழுத்தால் குறிக்கப்படும். எனவே,

$$P_i = \frac{D-1}{D+2}\,\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha.$$

ஒரு மோலில் ஓர் அலகு புலத்தால் ஏற்படுத்தப்படும் மின்முனை இடப்பெயர்ச்சியே P_i ஆகும். கொடுக்கப்பட்ட புலன், ஒப்பு இடப்பெயர்ச்சியால், மூலக்கூறில் மின் தூண்டலை ஏற்படுத்துவதால், இதற்குத் தூண்டல் மின்முனைவாக்கம் (Induced polarisation) என்று பெயர்.

மின்கோடு புகுஎண்ணுக்கும், மின்முனைவாக்கத் திறனுக்கும் இடையேயுள்ள தொடர்பு M-ஐ நீக்கிய மேற்கண்ட சமன்பாடு, O.F. மொசோட்டி (O. F. Mosotti), R. கிளாசியஸ் (R. Clausius)

ஆகியவர்களால் பெறப்பட்டது. இதற்கு மொசோட்டி–கிளாசியஸ் (Mosotti–Clausius equation) என்று பெயர்.

N_0–வும், α–வும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்தவையல்ல, எனவே, r_1–யும் வெப்பநிலையைப் பொறுத்ததன்று. மின்கோடு எண் D–யும் அலகிலா ஒரு விகித எண். எனவே மோலார் மின்முனைவாக்கம் கனஅளவு அலகுகளில் கொடுக்கப்படுகிறது.

மின்கோடு புகுஎண் D–யை அளந்தறிய, இணையான தகடுடைய மின் தேக்கியின் இடையில், பொருளை ஊடகமாகக் கொண்டும், கொள்ளாமலும் மின்கொள்ளளவை அளத்தல் வேண்டும். ஏனெனில்,

$$D = \frac{C}{C_0}$$

இதில், C என்பது பொருளுடன் மின் கொள்ளளவு. C_0 என்பது வெற்றிடத்தில் மின் கொள்ளளவு. மூலக்கூறு எடையும், அடர்த்தியும் எளிதில் அளந்தறியப்படுகின்றன. எனவே, மோலார் மின்முனைவாக்கத்தை எளிதில் அளந்தறியலாம்.

சோதனை மூலம் அளந்ததில், (CO_2. CH_4, N_2 போன்ற மூலக்கூறுகளுக்கு மோவார் மின்முனைவாக்கம், வெப்பநிலையுடன் மாறுவதில்லை எனக் காணப்பட்டது. HCl, CH_3Cl, $C_6H_5NO_2$ போன்ற மூலக்கூறுகளில், மோலார் மின்முனைவாக்கம் வெப்ப நிலையைப் பொறுத்தது. இத்தகைய விதி விலக்கும், பண்பு மாறுபாடுகளுக்கும், 1912–ல் டிபை (Debye) மூலக்கூறுகளை ஏற்கனவே காட்டிய இருவகைகளாகப் பிரிக்கத் தூண்டியது. முதலில் நிலைத்த மின்முனை உந்தமுடைய மின்முனையுள்ள மூலக்கூறுகளைக் காண்போம்.

8·4. நிலைத்த இருமுனை திருப்புத் திறம் (Permanent dipole moment)

ஒவ்வொரு மின்முனையுள்ள மூலக்கூறும், ஒரு நேர்மின் முனையையும், எதிர்மின் முனையையும் கொண்டுள்ளது. மின்புலம் இல்லாதபோது இம் மூலக்கூறுகள், ஒழுங்கின்றிப் பல திசைகளிலும் வசம் கொண்டிருக்கின்றன. இதற்குக் காரணம் வெப்பநிலையால் ஏற்படும் இயக்கமாகும். இத்தகைய மூலக்கூறுகள், இரு தகடுகளுக்கிடையில், ஒரு மின்புலத்தில் வைக்கப்பட்டால் இரு தெளிவான விளைவுகள் கிடைக்கின்றன.

(1) வழக்கமான தூண்டல் மின்முனைவாக்கம் இருக்கும்.

(2) மூலக்கூறுகள் மின்முனையுடையவையாதலின், புலம், அனைத்து மூலக்கூறுகளையும் புலத்தின் திசையில் ஆற்றுப் படுத்தும்.

மூலக்கூறுகள் இயக்கமற்றவையாக இருந்திருந்தால், அவை புலத்தின் திசைக்கு 180°-யில் ஆற்றுப்படுத்தப்பட்டிருக்கும். நேர்மின்முனை எதிர்மின் தட்டை நோக்கி இருக்கும். ஆனால் வெப்ப இயக்கத்தினாலும், இத்தகைய ஆற்றுப்படுதல் எதிர்க்கப் படுகிறது. எனவே, மூலக்கூறுகள் இவற்றின் முந்தைய நிலைக்கும், 180°-க்கும் இடையில் ஒரு சராசரி இடைப்பட்ட இடத்தில் ஆற்றுப்படுகின்றன,

மூலக்கூறுகளின் மேல்புலத்தில் இவ் விளைவு, ஆற்றப்படும் மின் முனைவாக்கம் P_0 எனப்படும் (Orientation polarisation).

மின்கோடு புகுஎண்ணினின்றும் அளக்கப்படும், மோலார் மின் முனைவாக்கம் $\left(\frac{D-1}{D+2}\ \frac{M}{\rho}\right)$. இவ்விரு விளைவுகள் $P_i + P_0$ கூட்டுத்தொகையாகும்.

எனவே, மொத்த மின்முனைவாக்கம்,

$$P_t = P_i + P_0$$

$$P_t = \frac{D-1}{D+2}\ \frac{M}{\rho}$$

$$\frac{D-1}{D+2}\ \frac{M}{\rho} = P_i + P_0 = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha + P_0$$

இருமுனைத் திருப்புதிறம் (μ) கொண்ட பொருளின், மோலார் ஆற்றுப்படும் மின்முனைவாக்கம் பின்வருமாறு டிபையினால் கொடுக்கப்பட்டது.

$$P_0 = \frac{4}{3}\pi N_0 \left(\frac{\mu^2}{3KT}\right).$$

இதினின்றும்,

(1) ஓர் இரு மின்முனையற்ற ($\mu = 0$) மூலக்கூறில் ஆற்றுப் படுத்தும் மின்முனைவாக்கம் இல்லை.

(2) ஆற்றுப்படுத்தும் மின்முனைவாக்கம், வெப்பநிலைக்கு எதிர் விகிதத்தில் உள்ளது என அறிகிறோம்.

$$P_t = \frac{D-1}{D+2}\frac{M}{\rho} = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha + \frac{4}{3}\pi N_0 \left(\frac{\mu^2}{3kT}\right)$$

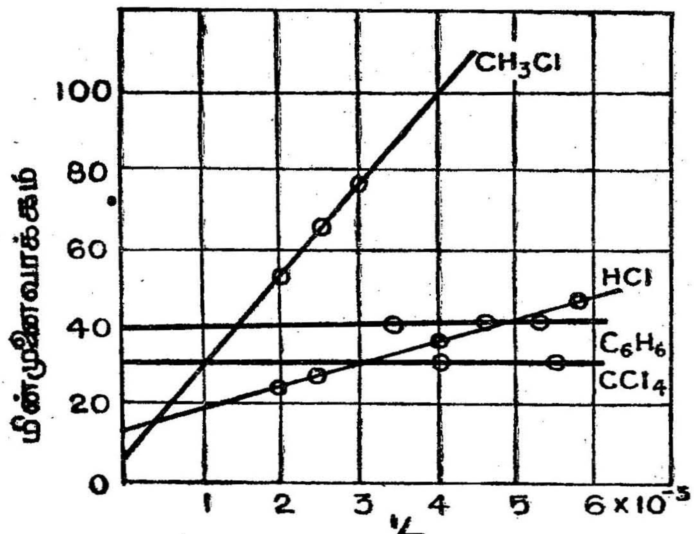
இதில் வலப் பக்கம், முதல் காரணி ஒரு மாறிலி, μ-வும் ஒரு மாறிலி.

$$\text{எனவே, } P_t = \frac{D-1}{D+2}\frac{M}{\rho} = a + \frac{b}{T}$$

எனவும் எழுதலாம்.

$$\text{இதில், } a = \frac{4}{3}\pi N_0 \alpha, \quad b = \frac{4\pi N_0}{9k}(\mu^2).$$

இதனின்றும் மொத்த மோலார் மின்முனைவாக்கம், $\frac{1}{T}$-யுடன் நேர்க்கோட்டுத் தொடர்புடையது. இது படத்தினின்றும் தெளி



படம் 8-2.

வாகிறது. இப் படத்தில் P_t-யை $\frac{1}{T}$ -க்கு எதிரே வைத்துப் பல் வேறு பொருள்களுக்குப் படம் வரையப்பட்டுள்ளது. பென்சீன் C_6H_6, CCl_4 ஆகியவற்றுக்கு வரைபடங்கள் $\frac{1}{T}$ அச்சுக்கு

இணையாக உள்ளன. எனவே, இவற்றின் P_t வெப்ப நிலையைப் பொறுத்து மாறுவதில்லை என அறியலாம். எனவே, மின் முனையற்ற தன்மையைக் காட்டுகிறது. CH_3CL, HCl ஆகிய வற்றின் வரைபடம் $\frac{1}{T}$ -க்கு நேர்க்கோட்டுத் தொடர்பில் அதி கரிக்கின்றன எனக் காண்கிறோம். இக் கோடுகளின் சாய்வுகள் (Slope) B-யின் மதிப்பைத் தருகின்றன. எனவே, சமன் பாட்டைப் பயன்படுத்தி இரு மின்முனை திருப்புத்திறம், μ-வின் மதிப்பை அறியலாம்.

8.5. இரு மின்முனை திருப்புத்திறத்தை அளத்தல் (Determination of Dipole Moment)

இதனை அளப்பதற்குப் பல்வேறு முறைகள் உள்ளன. சில முறைகளின் தத்துவங்களை மட்டும் காண்போம்.

8.5.1. வெப்பநிலை முறை (Temperature Method)

மின்கோடு புகுஎண்ணையும், மொத்த மின்முனை வாக்கத் தையும் அளப்பதன் மூலமும், மூலக்கூறு எடை M-ஐயும், அடர்த்தி ρ-வையும் தனித்தனியே அளவிடுதல் மூலமும், இரு மின்முனை திருப்புத்திறத்தை அறியலாம். ஏற்கனவே நாம் கண்டது,

$$P_t = a + \frac{b}{T}$$

இரு வேறு வெப்பநிலைகள் T_1, T_2 ஆகியவற்றில் P_1, P_2 ஆகிய மொத்த மின்முனைவாக்கங்களை அளந்தறிந்தால்,

$$b = (P_1 - P_2)\frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1}.$$

b-யினின்றும், இரு மின்முனை திருப்புத்திறம் μ-வை எளிதில் கணக்கிடலாம்.

$$b = \frac{4\pi N_0}{9k}\mu^2$$

அல்லது, $\mu = \sqrt{\frac{9kb}{4\pi N_0}}$.

k, π, N_0 ஆகியவற்றின் நியம மதிப்புகளைப் பதிலீடுசெய்தால், $\mu = 0{\cdot}128 \times 10^{18}\sqrt{b}$ மின்நிலை அலகுகள் (e.s.u) இரு மின்முனை திருப்புத்திறத்தை டிபை அலகுகளில் குறிக்கிறோம்.

1 டிபை அலகு 10^{-18} e.s.u உந்தமாகும்.

8·5.2. எபர்ட்முறை (Ebert's Method)

வாயு நிலையிலுள்ள மின்முனை மூலக்கூறுகள் மின்புலத்துக்கு உட்படுத்தப்பட்டால், அவை ஆற்றுப்படுத்துதல் மின்முனை வாக்கத்துக்கும், தூண்டல் மின்முனைவாக்கத்துக்கும் உள்ளாகும். அதே பொருள் திண்மநிலையில், மின் புலத்துக்கு உட்படுத்தப் பட்டால் ஆற்றுப்படுத்துதல் இயலாது; தூண்டல் மின்முனை வாக்கம் மட்டுமே உண்டாகும்.

$$P_{\text{வாயு}} = P_i + P_0. \quad \text{திண்மம்} = P_i$$

$$\text{எனவே, } P_0 = P_{\text{வாயு}} - P_{\text{திண்மம்}}$$

$$\text{அல்லது, } \frac{4\pi N_0}{3}\left(\frac{\mu^2}{3kT}\right) = P_{\text{வாயு}} - P_{\text{திண்மம்}}$$

$$\text{அல்லது, } \mu = \sqrt{\frac{9kT}{4\pi N_0}(P_{\text{வாயு}} - P_{\text{திண்மம்}})}$$

சமன்பாட்டின் வலப்பக்கத்திலுள்ள அனைத்துமே தெரியுமாதலின் μ-வின் மதிப்பைக் கணக்கிடலாம்.

8.5.3. ஒலிவிலகல் முறை (Refractivity method)

தூண்டல் மின்முனைவாக்கம் P_i அணுக்கருக்கள், எலக்ட்ரான்கள் ஆகியவற்றின் இடப்பெயர்ச்சியால் ஏற்படுவது. இவ்விரண்டு இடப்பெயர்ச்சிகளையும் தனித்தனியே எடுத்துக்கொள்வோம் எனில்,

$$P_i = P_a + P_E$$

P_a அணுமின் முனைவாக்கம், P_E எலக்ட்ரான் மின்முனை வாக்கம் எனப்படும், எனவே, மொத்த மின்முனைவாக்கம்,

$$P_t = P_a + P_E + P_0$$

ஒரே மின்காந்த அலைக்கு ஓர் ஊடகத்தின் ஒளிவிலகல் எண் n, அதன் மின்கோடு புகுஎண் (D)-யுடன்,

$$D = n^2$$

எனத் தொடர்புபட்டுள்ளது.

எனவே, மொத்த மின்முனைவாக்கம் $\frac{D-1}{D+2}\frac{M}{\rho}$ என்பதில் மோலார் ஒளி விலகலைப் பதிலீடு செய்யலாம். செய்தால்,

$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$ எனக் கிடைக்கும்.

இது முற்றிலும் சரியன்று. ஏனெனில், ஒளிவிலகல் எண்ணைக் (குறைந்த அலைநீளம்) கொண்ட புலனாகும் கதிர்களால் (சோடியத்தின் D வரி) அளக்கிறோம். மின்கோடு புகுஎண்ணை அதிக அலைநீளம் கொண்ட அலைகளால் அளக்கிறோம். எனவே, ஒளிவிலகல் எண்ணை (n) அதிக அலைநீளத்துக்குச் சரி செய்ய (Cauchy) வாய்பாட்டைப் பயன்படுத்துகிறோம். அஃதாவது,

$$n = n_\infty + \frac{a}{\lambda^2}$$

இதில், n, λ அலைநீளத்தில் ஒளிவிலகல் எண், λ அலைநீளம்.
n_∞ மிக அதிக அலைநீளத்தில் ஒளி விலகல் எண்.

a ஒரு மாறிலி. இதன் மதிப்பைப் பெற n–ஐ இருவேறுபட்ட அதிர்வு எண்களில், புலனாகும் பகுதியில் அளத்தல் வேண்டும். எனவே, D–ஐ n^2_∞–ஆல் பதிலீடு செய்யலாம்.

மிக முக்கிய உண்மை யாதெனில், ஒளிவிலகலில் எலக்ட்ரான்கள் மட்டுமே கதிர்களால் பாதிக்கப்படுகின்றன. அதிக அலைநீளத்துக்குச் சரிசெய்யப்பட்டாலும், ஒளி விலகல் எண், எலக்ட்ரான்களின்மேல் அக் கதிர்களின் விளைவை மட்டும் கொடுக்கின்றது. அணுக்கரு பாதிக்கப்படுவதில்லை. மோலார் மின்முனைவாக்கம்

$\frac{n^2_\infty - 1}{n^2_\infty + 2} \frac{M}{\rho}$ எனக் கொடுக்கப்படுகிறது.

இதனால் கொடுக்கப்படும் மின்முனைவாக்கம், எலக்ட்ரான் மின்முனைவாக்கம் (P_ε) மட்டுமே. எனவே,

$$P_\varepsilon = \frac{n^2_\infty - 1}{n^2_\infty + 2} \frac{M}{\rho}.$$

$$P_t = \frac{D-1}{D+2} \frac{M}{\rho} = P_a + \frac{n^2_\infty - 1}{n^2_\infty + 2} \frac{M}{\rho} + \frac{4\pi N_0}{9kT} \mu^2.$$

ஆக,

இதனின்றும் அணுக்கரு மின்முனைவாக்கத்தைப் பெறலாம். μ–வை ஏற்கனவே கண்டவாறு அளக்கலாம். D–யும், n^2_∞–யும் தனித்தனியே அளக்கப்பட்டால், P_a–ஐப் பெறலாம்.

பெரிய கரிம மூலக்கூறுகளுக்கு அணுக்கரு மின்முனைவாக்கம் P_a, P_ε–யுடன் ஒப்புநோக்க மிகச் சிறியதாகும். P_a, P_ε–யில்

5% மட்டுமே யாகும். எனவே,

$$\frac{D-1}{D+2}\,\frac{M}{\rho} = 1 \cdot 05\,\frac{n^2\infty-1}{n^2\infty+2}\,\frac{M}{\rho} + \frac{4\pi N_0}{9kT}\,\mu^2$$

என எழுதலாம்.

எனவே, மின்கோடு புகுஎண், ஒளிவிலகல் எண் ஆகிய வற்றை அளந்தால் இருமுனை திருப்புத்திறத்தைப் பெறலாம்.

8·5.4. கரைசல்களின் திருப்புத்திறத்தை அளத்தல் (Determination of dipole moment of solutions)

ஆற்றுப்படுத்தும் மின்முனைவாக்கத்தினின்றும் (P_0) இருமுனை திருப்புத் திறத்தைப் (μ) பெறலாம். மின்முனைவாக்கம் P_0 வாயு நிலையில் மின்கோடு புகுஎண்ணினின்றும் பெறப்படுகிறது. எளிதில் வாயு நிலையில் பெறமுடியாத பொருள்களுக்கு, மின்முனை யற்ற கரைப்பான்களில், அவற்றின் கரைசல்கள் பயன்படுத்தப் படுகின்றன.

பென்சீன், கார்பன் டெட்ராக்ளோரைட் போன்ற மின்முனை யற்ற கரைப்பான்களில், கரைசலின் மொத்த மின்முனைவாக்கம் P_{12} கூட்டுத்தொகை சார்புடையதாகும். இதனை,

$$P_{12} = \frac{D-1}{D+2}\,\frac{(x_1 M_1 + x_2 M_2)}{\rho}$$

எனக் குறிக்கலாம்.

இதில் x_1 கரைப்பானின் மோல் பின்னம், x_2 கரைபொருளின் மோல் பின்னம். கரைப்பானுக்குத் தொங்கல் (Suffix) 1-ம், கரை பொருளுக்கு 2-ம் பயன்படுத்தப்படுகின்றன எனில்,

$$P_{12} = x_1 P_1 + x_2 P_2 \text{ அல்லது,}$$

$$\frac{D-1}{D+2}\,\frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho} = \frac{D_1-1}{D_1+2}\,\frac{M_1}{P_1}\,x_1 + \frac{D_2-1}{D_2+2}\,\frac{M_2}{P_2}\,x_2$$

P_1-ம் P_2-ம் கரைப்பான், கரை பொருள் ஆகியவற்றின் மொத்த மின்முனைவாக்கங்களாகும். ρ கரைசலின் அடர்த்தி. தூய கரைப்பானின் மின்கோடு புகுஎண்ணை அளந்து P_1-ஐப் பெறலாம். பின்னர்த் தெரிந்த x_1, x_2 ஆகியவற்றில் கரைசலின் மின்கோடு புகுஎண்ணை அளந்து P_2-ஐப் பெறலாம். இங்ஙனம் P_2-ஐப் பல்வேறு வெப்பநிலைகளிலும் அளந்து, அதனை $\frac{1}{T}$-க்கு எதிரே வைத்து வரைபடம் வரையலாம். அதன் சாய்வினின்றும்,

μ–வைப் பெறலாம். சில சமயங்களில் கரைப்பான் விளைவுகளைச் சரிசெய்யச் சில திருத்தங்கள் தேவை.

பொருள்	இருமின்முனை திருப்பு திறன்	பொருள்	இருமின்முனை திருப்பு திறன்
$H_2, O_2, N_2, Cl_2, Br_2$, $I_2, CO_2, CS_2, SnCl_2$, SnI_4	0·0	$CH_4, C_2H_6, C_2H_4, C_2H_2$, CCl_4, CBr_4, C_6H_6	0·0
		CH_3Cl	1·86
		CH_3Br	1·80
HCl	1·03	CH_3I	1·35
HBr	0·78	மற்ற ஆல்கைல் குளோரைடுகள்	2·03
HI	0·38	மீதைல் ஆல்கஹால்	1·70
		மீதைல் அமீன்	1·24
H_2O	1·84	அசெட்டிக் அமிலம்	1·74
H_2O_2	2·10	குளோரோபென்சீன்	1·73
NH_3	1·49	p- இரு குளோரோ பென்சீன்	0·0
N_2H_4	1·84	m – இரு குளோரோ பென்சீன்	1·72
N_2O	0·17	o – இரு குளோரோ பென்சீன்	2·50
H_2S	1·10	நைட்ரோ பென்சீன்	4·23
HCN	2·90	p – நைட்ரோ குளோரோ பென்சீன்	2·83
SO_2	1·63	m – நைட்ரோ குளோரோபென்சீன்	3·73
PH_3	0·55	o – நைட்ரோ குளோரோபென்சீன்	4·64
PCl_5	0·78	அனிலின்	1·56

அட்டவணை 8·1.

பயிற்சிகள்

(1) 20°C–ல் நீரின் மோலார் மின்முனைவாக்கம்
= 74·2 க.செ.மீ.

ஒளிவிலகல் குணகம் $= 1 \cdot 333$

அடர்த்தி $= 0 \cdot 998$ கிராம்/க.செ.மீ.

நீரின் இருமுனை திருப்புத்திறனைக் கணக்கிடுக.

(2) சிஸ்–டை குளோரோ எதிலினின் ($M = 97$) மோலார் மின்முனைவாக்கம் 302° K–யில் $93 \cdot 13$ க. செ. மீ. ஆகும். $403 \cdot 8^\circ$ K–யில் அதன் மதிப்பு $74 \cdot 35$ க.செ.மீ. ஆகும். அதன் இருமுனை திருப்புத்திறனைக் கணக்கிடுக.

302° K–யில் அதன் அடர்த்தி $1 \cdot 28$ கிராம்/க.செ.மீ. அணு மின்முனைவாக்கம் இடப்பெயர்ச்சி மின்முனைவாக்கத்தில் 5% ஆயின், அதன் ஒளிவிலகல் குணகத்தைக் கணக்கிடுக.

8.6. மின்முனைவாக்கமும், மூலக்கூறு ஆரமும் (Polarisation and Molecular radius)

தூண்டல் மின்முனைவாக்கம் P_i கொண்டு மூலக்கூறு ஆரத்தைக் கணக்கிடலாம். அவொகேட்ரோ எண் N_0 ஆகியவற்றின் நியம மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்தால்

$$P_i = \frac{4}{3} \pi N_0 \alpha = 2 \cdot 54 \times 10^{24} \alpha.$$

ஒரு வாயு அல்லது ஆவிக்கு ஒளிவிலகல் எண் 1 ஆதலின்

$$P_i = \frac{D_0 - 1}{D_0 - 2} \frac{M}{\rho} = \frac{D_0 - 1}{3} \times \frac{M}{\rho} \times 22 \cdot 4 \times 10^3 (\text{மி.லி.})$$

தி.வெ. அவில் என எழுதலாம்.

மேலே கண்ட சமன்பாட்டில் பதிலீடு செய்தால்,

$$a = 2 \cdot 94 \times 10^{-21} (D_0 - 1)$$

X செறிவை உடைய மின்புலத்தில், r ஆரத்தைக் கொண்ட மின் கடத்தும் கோளத்தை வைத்தால், தூண்டப்பட்ட மின் உந்தம்,

$$\mu_i = r^3 X \text{ ஆகும்.}$$

$$\mu_i = aX,$$

எனவே, $a = r^3$

அஃதாவது, $r^3 = 2 \cdot 94 \times 10^{-21} (D_0 - 1)$

எனவே, மின்முனைவாக்கத் திறன் (Polarisability) அல்லது மின்கோடு புகுஎண் ஆகியவற்றினின்றும், கோளவடி மூலக்கூறு ஒன்றின் ஆரத்தைப் பெறுவது எளிதாகும். பல அனுமானங்களால் கிடைக்கும் மதிப்புத் தோராயமானதே யாகும். எடுத்துக்

காட்டாக, மின்கோடு புகுஎண்ணினின்றும் கிடைத்த ஹைட்ர ஜனின் ஆரம் 0·92Å. பாகுநிலை எண்ணினின்றும் கிடைத்த மதிப்பு 1·09Å.

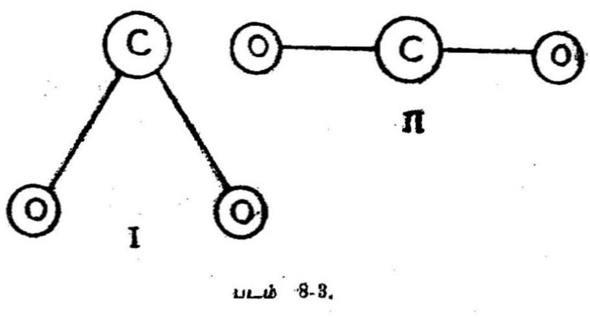
பயிற்சி

1. ஹீலியம் அணுவின் மின்முனைவாக்கம் $0{\cdot}4 \times 10^{-24}$ க.செ.மீ. அதன் அணு ஆரத்தைக் கணக்கிடுக.

8·7. இருமுனை திருப்புத்திறமும், மூலக்கூறு அமைப்பும் (Dipole Moment and Molecular Structure)

இருமுனை திருப்புத்திறத்தை அளத்தலும், அதன் விளக்கமும் மூலக்கூறு அமைப்பைப்பற்றி வியத்தகு முக்கிய உண்மைகளை நமக்குக் கொடுத்துள்ளன. மூலக்கூறு அமைப்புச் சிக்கல்களைத் தீர்ப்பதில் மிகப் பயனுடைய கருவியாக இருப்பதும் இருமுனை திருப்புத்திறமேயாகும். சில எளிய எடுத்துக் காட்டுகளைக் காண்போம்.

கார்பன் டை ஆக்சைடு மின்முனையற்றது. $\mu=0$. கார்பன் அணுவை மையத்தில் கொண்ட இம் மூவணு மூலக்கூறு முக் கோண அமைப்பையோ நேர்க்கோட்டு அமைப்பையோ உடையதாக இருக்கலாம். எலக்ட்ரான்கள், ஆக்சிஜன் அணுக்

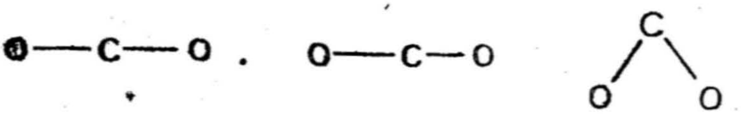


படம் 8-3.

களை நோக்கி ஈர்க்கப்படுவதால், முக்கோண அமைப்பு மூலக் கூறை மின்முனையுடையதாகச் செய்யும். ஆனால் நேர்க்கோட்டு அமைப்பில், கார்பன் அணுவின் ஒரு பக்கத்திலுள்ள மின் உந்தம், மறு பக்கத்திலுள்ள உந்தந்தால் சமன் செய்யப்படுகிறது. எனவே, மூலக்கூறு மின்முனையற்றதாகும். எனவே, கார்பன் டை ஆக்சைட் மூலக்கூறு நேர்க்கோட்டு அமைப்பை உடையது. இதனைப் பின்வருமாறும் விளக்கலாம்.

கரி ஈராக்ஸைட் (கார்பன்டை ஆக்சைட்)

இருமுனை திருப்புத்திறம் திசைநோக்கம் (Vector) கொண்டது. ஒரு மூலக்கூறில் அமைந்துள்ள இணைப்புகட்கிடையேயுள்ள கோணத்தைப் பொறுத்து விளைவு ஏற்படுத்துகிறது. எடுத்துக் காட்டாக CO_2 மூலக்கூறு ஒரு நேர்க்கோட்டுச் சீர்மையமைப்பையோ, சீர்மையமைப்பற்ற நேர்க்கோட்டு அமைப்பையோ, முக்கோண அமைப்பையோ கொண்டிருக்கலாம்.



I II III

படம் 9–4

அமைப்பு I–க்கு இருமுனை திருப்புத்திறம் பூஜ்யம். ஏனெனில், இதில் இரு C=O திருப்புத்திறங்களும், சமமாக எதிர்எதிராகச் செயல்படுகின்றன. அமைப்புகள் II–க்கும் III–க்கும் குறிப்பிட்ட திருப்புத்திறன்கள் இருத்தல்வேண்டும். ஆனல், சோதனைமூலம் அறிந்த மதிப்பு, பூஜ்யம். எனவே, அமைப்பு I–தான் சரி என்பது உறுதியாகிறது.

கரி ஓராக்சைட் (கார்பன் மானுக்சைட்): சிறிய இருமுனை திருப்புத்திறம் (0·120) உடையது. ஆனல் ஆல்டிஹைடுகள், கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றிலுள்ள கார்பனில்தொகுதிகள் (C=O) அதிக இருமுனை திருப்புத்திறம் (2·70) கொண்டவை. இவற்றில் கார்பன்அணு இருமுனையின் நேர்மின்முனையாக அமைகிறது. ஏனெனில், இவற்றைப் பிணைத்துள்ள எலக்ட்ரான்கள் ஆக்சிஜனை நோக்கி அதிகமாக ஈர்க்கப்படுகின்றன. ஆனல் கரி ஓராக்சைடில் எலக்ட்ரான்கள் ஆக்சிஜனிலிருந்து கார்பனுக்கு மாறுவதால், இருமுனை திருப்புத்திறம் பெருமளவு குறைகிறது. எனவே, அதன் அமைப்பை $\underset{\leftarrow}{C=O}$ எனக் குறிக்கலாம். இதன் பேரக்கார் மதிப்பும் திறநிரல் அளவும் இதனை உறுதிப்படுத்துகின்றன.

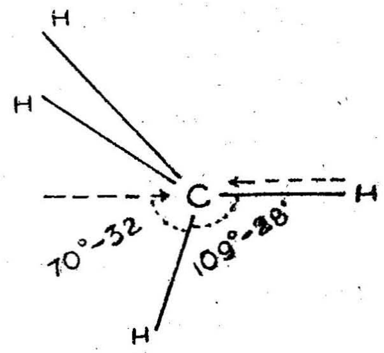
மாருக, நீர் மூலக்கூறு குறிப்பிடத்தக்க அளவு அதிக இருமுனை திருப்புத்திறத்தையுடையது. எனவே, அது சீரான, நேர்க்கோட்டு அமைப்பைக் கொண்டிருக்க இயலாது. மூலக்கூறு முக்கோண அமைப்பை உடையது. இரு O—H பிணைப்புகளும் ஒரு கோணத்தில் சந்திக்கின்றன. ஓர் O—H பிணைப்பினுல்

உண்டாக்கப்பட்ட மின்உந்தத்தை, மற்ரேர் O—H பிணைப்பிஞல் உண்டாக்கப்பட்ட உந்தம் சமன்செய்வதில்லை. H_2, Cl_2, N_2 போன்ற மூலக்கூறுகளின் மின்முனையற்ற தன்மையும், அவற்றைச் சுற்றிப் பிணைப்பு எலக்ட்ரான்கள் சீராக வைக்கப்பட்டுள்ளன எனும் உண்மையைப் புலப்படுத்துகின்றது. அனைத்து மின்முனையற்ற மூலக்கூறுகளைச் சுற்றிலும், நேர், எதிர் மின்னேற்றங்கள் சீராக வைக்கப்பட்டிருத்தல் வேண்டும்; மூலக்கூறு ஒரு மின் சீர்மைப் புள்ளியை உடையதாக இருத்தல் வேண்டும்.

எடுத்துக்காட்டாக, கெக்குலே கூறிய அமைப்பைக் கொண்ட பென்சீன் ஒரு மின்முனையற்ற மூலக்கூறு, அஃது ஆறு ஹைட்ரஜன் அணுக்களையும் ஒரே தளத்தில் கொண்ட அமைப்பை உடையது. அறுகோணத்தின் ஒரு பகுதியோ, ஹைட்ரஜன் அணுக்களோ ஒரே தளத்தில் இல்லாமலிருந்திருந்தால் மூலக்கூறு மின்முனை யுடையதாக இருந்திருக்கும்.

இதுபோலவே, போரான் முக்குளோரைடும் (Boron tri-chloride) மின்முனையற்றது. எனவே, அதற்கு ஒரு தள அமைப்பு இருக்கும். அதில் மூன்று குளோரின் அணுக்களும் ஒரு சமபக்க முக்கோணத்தின் மூன்று மூலைகளில் உள்ளன. போரான் அணு அம் மூலைகளின் சம பிரிப்பான்களின் குறுக்குவெட்டுப் புள்ளியில் அமைந்துள்ளது.

PCl_3, NH_3, ஆகிய மூலக்கூறுகள் இருமுனை திருப்புத் திறம் உடையவை. இவற்றில், மூன்று உப்பீனி அணுக்கள் அல்லது ஹைட்ரஜன் அணுக்கள் ஒரே தளத்தில் உள்ளன. நைட்ரஜன் (அல்லது ஃபாஸ்ஃபரஸ்) அணு ஒரு பிரமிட்டின் உச்சியில் வைக்கப்பட்டுள்ளது.



படம் 8·5.

இரண்டு *M* அணுக்களுக்கிடையே வேதிப்பிணைப்புண்டாகும் போது மின்உந்தமும் உண்டாகிறது, இம் மின்உந்தம் இரண்டு அணுக்களின் எலக்ட்ரான் ஏற்புத்திறன் வேறுபாட்டினால் உண்டாவதாகும். அஃதாவது, ஒவ்வொரு பிணைப்பும், அத்துடன் ஒரு மின்உந்தத்தைக் கொண்டுள்ளது, அதற்குப் 'பிணைப்பு உந்தம்' (Bond moment) என்று பெயர். ஒரு மூலக்கூறின் இருமுனை திருப்புத்திறம் என்பது, அதில் அடங்கியுள்ள பிணைப்புகளின் தனித்தனி உந்தங்களின் அளவு திசை (Vectorial) கூட்டுத் தொகையாகும். எனவே, இருமுனை திருப்புத் திறத்தைக் கணக்கிட C—H, O—H, C—Cl போன்ற ஒவ்வொரு பிணைப்பின் உந்தத்தையும் அளத்தல்வேண்டும். பிணைப்பு உந்தத்தைப் பெற எந்த நேரடியான முறையும் இல்லை. ஒரு நிறைவான முறையின் அடிப்படையில் இல்லையாயினும், C—H பிணைப்பின் உந்தம் 0·4 *d* என எடுத்துக்கொள்ளப்பட்டுள்ளது. இவ் வடிப்படையில் பல்வேறு சேர்மங்களின் இருமுனை திருப்புத்திறங்களை அளந்து, யூக்கன் (Eucken), மேயர் (Meyer) ஆகியோர் பல்வேறுபட்ட பிணைப்புகளின் உந்தங்களின் பட்டியலைத் தயாரித்தனர். எடுத்துக்காட்டு :

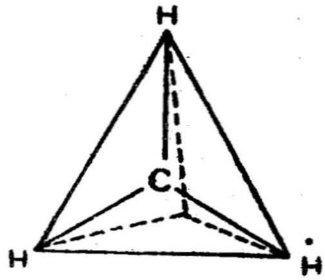
C—C	H—C	C—Cl	C—O	C=O	H—O	H—N
0·0	0·4	1·5	0·7	2·3	1·6	1·3

பிணைப்பு அதிக எலக்ட்ரான் ஏற்புத்திறனுள்ள தனிமத்தை நோக்கித் திசைப்படுத்தப்படுகிறது.

நிறைவுற்ற அனைத்து ஹைட்ரோகார்பன்களும் (CH_4, C_2H_6, C_3H_8 போன்றவை) மின்முனை யற்றவை. மிக எளிய மீத்தேன் மூலக்கூறை எடுத்துக்கொள்வோம்.

அதனுடைய மின்முனையற்ற தன்மை, அதனுடைய சீரான நான்முகி அமைப்பினால் (Symmetrical tetrahedron) அறியப்படுகிறது. இவ் வமைப்பில் கரி அணு, நான்முகியின் (Tetrahedorn) மையத்தில் உள்ளது. நான்கு ஒத்த இணைதிறன்களும் (பிணைப்புகளும்), ஒன்றுக்கொன்று $109°-28'$-யில் உள்ளன. மூலக்கூறின் சீர்மை மையப் புள்ளி கரிஅணுவின் அணுக்கருவில் உள்ளது. மீத்தேன் மூலக்கூறில் இருமுனை திருப்புத்திறம் இல்லாமை, எந்தவொரு (Vectorial) C—H பிணைப்பும், உந்தமும் மற்ற மூன்று C—H பிணைப்புகளால் உண்டாகும் உந்தத்தைக் சமன்செய்கிறது எனக்காட்டுகிறது. CH_3-தொகுதி ஒரு சீரான பிரமிட் அமைப்பைக் கொண்டது. கரி அணு பிரமிடின் உச்சியி லும்,

மூன்று ஹைட்ரஜன் அணுக்களும் பிரமிடின் அடித் தளத்திலும் உள்ளன.



படம் 8-6.

மூன்று C—H பிணைப்புகளின் தொகுபயன் உந்தம் அடித் தளத்தின் (Base) மையப்புள்ளியிலிருந்து உச்சியை நோக்கி அமைகிறது. இது நான்காவது C—H பிணைப்புக்கு (உந்தத் துக்கு) எதிர்த்திசையில் செயல்படுகிறது. பிணைப்புந்தங்களுக்கு *m*-ஐப் பயன்படுத்தினல்,

$$m_{CH_3}=3m_{CH}\times \mathrm{Cos}\,(180-109\text{-}28')=3m_{CH}\times\frac{1}{3}=m.$$

அஃதாவது,

CH_3 தொகுதியின் உந்தம், C—H பிணைப்பில் உந்தத்துக்குச் சமமாகும். அதாவது, 0·4 *d* ஆகும்.

இதுபோன்ற காரணங்களாலேயே C_2H_5 அல்லது எந்த ஆல்கைல் தொகுதியாயினும், அதன் பிணைப்பு உந்தம் C—H பிணைப்பு உந்தத்திற்குச் சமமாகும் எனக் காட்டலாம்.

ஆல்கைல் தொகுதிகள் மட்டுமன்றி, NH_2, NO_2, OH போன்ற தொகுதிகளும், அவற்றிற்குரிய தொகுதி உந்தங்களைக் கொண் டுள்ளன. இவை அத் தொகுதிகளில் உள்ள பிணைப்புகளின் அளவுகளைப் பொறுத்தவை. ஒரு மூலக்கூறில், ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட தொகுதிகள் இருப்பின், மூலக்கூறின் இருமுனை திருப்புத்திறத்துக்கு அவையும் மதிப்பை வழங்குகின்றன.

எந்த ஒரு நிறைவுற்ற ஹைட்ரோக் கார்பனிலும், ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவை, O—H தொகுதியால் பதிலீடு செய்து படிவரிசை ஆல்கஹால்களைப் பெறுவோமாயின், அனைத்து ஆல்கஹால்களும் ஒரே இருமுனை :திருப்புத்திறத்தைக் கொண் டிருத்தல் வேண்டும். இது போலவே அனைத்து ஆல்கைல்

அமீன்களும், ஆல்கைல் குளோரைடுகளும் ஒரே இருமுனைத் திருப்புத் திறத்தைக் கொண்டிருத்தல் வேண்டும். இது முற்றிலும் சரியே.

ஆல்கைல் தொகுதி	ஆல்கஹால்-கள்	அமீன்கள்	குளோரைடு-கள்	நைட்ரைல்கள்
ஈதைல்	1·70	1·3	2·04	3·57
புரொப்பைல்	1·66	1·4	2·04	3·57
பியூட்டைல்	1·65	1·3	2·04	3·57

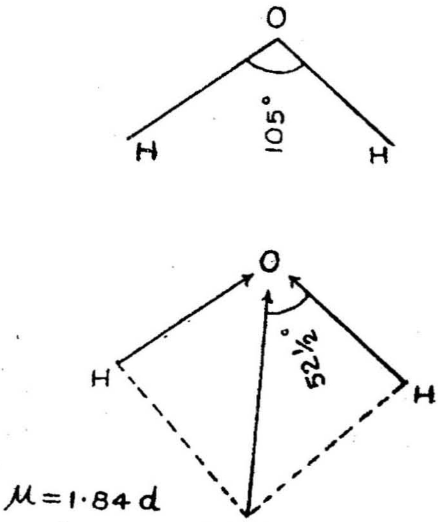
அட்டவணை 8–2.

அரோமேட்டிக் சேர்மங்களில், தொகுதி உந்தங்களின் மதிப்புகள் சிறிதளவு மாறுபடுகின்றன. 1929–ல் வில்லியம்ஸ் (Williams) பின்வரும் தொகுதி உந்தங்களைக் கணித்தார்.

NO_2	CHO	OH	Cl	COOH	CH_3	NH_2	H
−3·9	−2·8	−1·7	−1·5	−0·9	+0·4	1·5	0·0

(—குறி உந்தம் அரோமேட்டிக் வளையத்தினின்றும் விலகிச் செல்கிறது என்பதைக் குறிக்கும்).

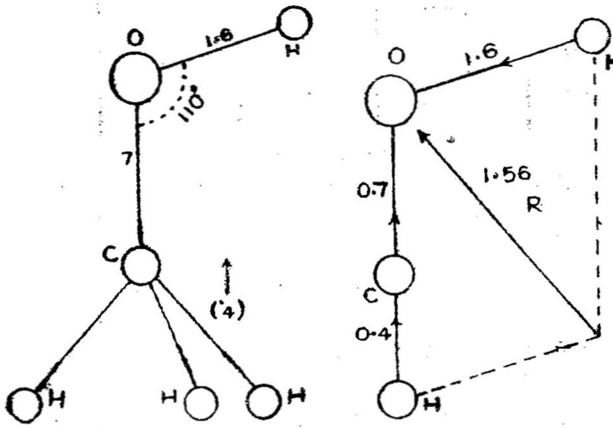
நீரின் அளந்தறியப்பட்ட இருமுனை திருப்புத் திறம் 1·84 *d*. இஃது ஒத்த இரண்டு O—H தொகுதிப் பிணைப்புகளின் (1·6 *d*) உடைய வினைவாகும். படத்தில் காட்டியவாறு தொகுபயன் இரு பிணைப்புகளுக்கிடையே 105° கோணத்தைக் கொடுக்கிறது.



படம் 8·7.

பிணைப்பு உந்தங்கள் எவ்வாறு பயன்படுகின்றன என்பதை இது விளக்குகிறது. மேலும், இருமுனை திருப்புத்திறம் பிணைப்புக் கோணங்களை அறியவும், அதன்வழி அமைப்பை அறியவும், எங்ஙனம் பயன்படுகிறது என்பதைக் காட்டுகிறது.

மற்றோர் எடுத்துக்காட்டினைக் காண்போம். மிதைல் ஆல்கஹாலின் அமைப்புப் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம்-8.8.

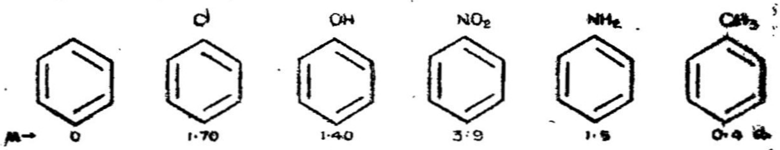
அதில் தெரிந்த இணைதிறன் கோணங்கள் கொடுக்கப் பட்டுள்ளன. பிணைப்பு உந்தங்கள் O—H பிணைப்பு

$$m_{OH} = 1{\cdot}6 \quad m_{C-O} = 0.7 \quad m_{CH_3} = m_{CH} = 0{\cdot}4$$

தொகுபயன் இருமுனை திருப்புத் திறம் 1·56 *d*. ஆனால் அளக்கப் பட்டது. 1·65 *d*. எனவே, கணக்கிடுவதற்கு எடுத்துக்கொண்ட அமைப்புச் சரியானதே.

பென்சீன் மின்முனையற்றது. அதன் ஒரு ஹைட்ரஜன் பதிலீடு செய்யப்பட்டவுடன் ஏற்படும் பொருள் இருமுனை திருப்புத் திறத்தைப் பெறுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு:



படம் 8–9.

இரு பதிலீட்டுப் பென்சீன் பெறுதிகளின், கணக்கிடப்பட்ட இருமுனை திருப்புத்திறன்களை, அளக்கப்பட்ட மதிப்புகளுடன் ஒப்பிட்டால், தனித்தனிப் பிணைப்புகளின் உந்தங்கள் அல்லது தொகுதி உந்தங்களின் அளவு, திசை (Vector) கூட்டுத் தொகையே இருமுனை திருப்புத்திறனைக் கொடுக்கும் என்பது தெளிவாகும். m_1, m_2 ஆகியவை பிணைப்பு உந்தங்கள் எனக் கொள்வோம். α அவற்றின் (தொகுதிகளின்) திசைகளுக் கிடையில் உள்ள கோணம் எனக் கொள்வோம் எனில்,

$$\mu = [m_1^2 + m_2^2 + 2m_1m_2\text{Cos}\,\alpha\,]^{\frac{1}{2}}$$

ஆர்த்தோ பெறுதிக்கு $\alpha = 60°$. மெட்டாவுக்கு $\alpha = 120°$ பேராவுக்கு $\alpha = 180°$. இச்சேர்மங்களில் சிலவற்றிற்கு மதிப்புகள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

X_1	X_2	ஆர்தோ-		மெட்டா - m		பேரா - p	
		μ கணிக்கப் பட்டது	μ கண்டது	μ கணிக்கப் பட்டது	μ கண்டது	μ கணிக்கப் பட்டது	μ கண்டது
CH_3	Cl	1·39	1·35	1·79	1·78	1·95	1·90
CH_3	NO_2	3·76	3·66	4·16	4·17	4·3	4·4
Cl	NO_2	5·26	4·60	3·68	3·69	2·52	2·7
NH_2	NO_2	3·64	4·26	4·74	4·85	5·17	5·21
Cl	CN	4·88	4·75	3·4	3·4	2·4	2·5

அட்டவணை 8–3.

சோதனையில் கிடைத்த மதிப்புகளுக்கும், அளவிடப்பட்ட மதிப்புகளுக்கும் இடையில் உள்ள ஒற்றுமை மறுக்க முடியாத ஒன்றாகும். இரு பதிலீட்டு ஆர்த்தோ சேர்மங்களில் சிறிது விலக்கம் (குறிப்பாக அதிகப் பிணைப்புந் தங்களை யுடைய பதிலீட்டுத் தொகுதிகளில்) காணப்படுகிறது. இதற்குக் காரணம், அருகேயுள்ள இரண்டு தொகுதிகளின் தூண்டல் மற்றும் உடனிசைவு விளைவுகளே யாகும்.

$x_1 = x_2$ எனும் சிறப்பான நிலையில்

ஆர்த்தோவுக்கு $\mu = \sqrt{3}\,m_1$

மெட்டோவுக்கு $\mu = m_1$

பேராவுக்கு $\mu = 0$.

இது மெட்டா நைட்ரோ பென்சீனின் மதிப்பு, நைட்ரோ பென்சீனின் மதிப்புடன் (μ-வுடன்) ஒத்திருப்பதிலிருந்து உறுதியாகிறது. p-இருநைட்ரோ, p-இருமிதைல் பென்சீன்களுக்கு $\mu = 0$. மேலும், p-இரு ஹைட்ராக்ஸி பென்சீனில் (p-$C_6H_4(OH)_2$ $\mu = 1 \cdot 64$. இதனினின்றும், இரு O—H தொகுதிகளும் ஒரே தளத்தில் இல்லை; தளத்துக்குச் சிறிது சாய்ந்தே உள்ளன என அறிகிறோம். எனவே, தொகு உந்தம் உண்டானது.

8.8. பிணைப்புகளின் அயனித் தன்மை (Ionic nature of bonds)

வெவ்வேறான இரண்டு அணுக்கருக்களுடைய HCl போன்ற ஓர் ஈரணு மூலக்கூறினை எடுத்துக்கொள்வோம். இரண்டு அணுக்களுக்கிடையில், பிணைப்பு எலக்ட்ரான்கள் எங்ஙனம் அமைந்துள்ளன, எங்ஙனம் பங்கிடப்பட்டுள்ளன என்பதை இருமுனை திருப்புத்திறன் கணக்கீட்டின் மூலம் ஓரளவுக்கு அறியலாம். H—Cl-க்கு, இருமுனை திருப்புத்திறம் $1 \cdot 04\ d$ பிணைப்புநீளம் (புறச்சிவப்பு நிறநிரலினின்றும்) $1 \cdot 275$ Å மூலக்கூறு. இரு தனித்த அயனிகளால் உண்டானதாகக் கொண்டால் (அதன் எலக்ட்ரானை முழுதும் இழந்ததாகக் கொண்டால்) Cl—H-எனின், இருமுனை திருப்புத் திறம்,

$$\mu = (4 \cdot 8 \times 10^{-10})\ (1 \cdot 275 \times 10^{-8})\ e.s.u. = 6 \cdot 1 \text{ டிபை}$$

ஆனல் அளக்கப்பட்ட மதிப்பு $1 \cdot 04\ d$ தான். பிணைப்பு எலக்ட்ரான்கள் இரண்டு அணுக்களுக்குமிடையே சீராகப் பரவியிருந்தால் $\mu = 0$ ஆகும். எனவே, பிணைப்பின் அயனித் தன்மை பின்வருமாறு குறிக்கப்படுகிறது.

$$\% \text{ அயனித் தன்மை} = \frac{\mu \text{ காணப்பட்டது}}{\mu \text{ கணக்கிடப்பட்டது}} \times 100$$

$$= \frac{1 \cdot 04}{6 \cdot 1} \times 100 = 17\%$$

இவை மட்டுமன்றி, இருமுனை திருப்புத் திறன்கள், கரைசல்கள் வாயுக்கள் ஆகியவற்றின் பண்புகளைக் குறிக்கோள் நிலையிலிருந்து ஏன் பிறழ்கின்றன என்பனவற்றை விளக்கவும் பயன்படுகின்றன. கரை திறன்களைப்பற்றிய விளக்கம், வினைகளின் வேகத்தைக் கரைப்பான்கள் எங்ஙனம் பாதிக்கின்றன என்பவை பற்றிய விளக்கம் ஆகியவற்றைத் தரவும் பயன்படுகின்றன.

பயிற்சி

1-குளோரோ 1-நைட்ரோ புரொபேனுக்குரிய மொத்த மோலார் மின்முனைவாக்கம், பல்வேறு வெப்பநிலைகளில் கண்டறிந்து அட்டவணையில் தரப்பட்டுள்ளன.

P | செ.மீ^{3}.மோல்$^{-1}$	206·6	200·7	193·4	187·5	178·9
வெப்பநிலை K	416	436	452	473	493

இம் மூலக்கூறின் இருமுனை திருப்புத் திறனைக் கணக்கிடுக.

9. காந்தச் சுழற்சி
(Magnetic Rotation)

9-1. அறிமுகம் (Introduction)

காந்தப்புலம் ஒன்றில் ஒளிபுகும் பொருளை வைத்து அதன் வழியே முனைகொண்ட ஒளிக்கதிரைச் செலுத்தும் பொழுது அக் கதிரின் முனைவுத்தளம் திருகல் அடைகிறது. இக் கருத்தை ஃபாரடே கண்டறிந்தார். இதற்கு ஃபாரடே விளைவு (Faraday effect) என்று பெயர் ஏற்பட்டது. காந்தப்புலத்தின் விசைக் கோடுகளின் திசையில் கதிர்கள் பாயவேண்டும். இங்கு ஏற்படும் கதிரின் தளத் திருகலின் அளவு, விசைக்கோடுகளின் திசையைப் பொருத்து அமையும்.

வெர்டெட் (Verdet) முதலியோரால் செய்யப்பட்ட சோதனைகள் நீர்மத்தால் உண்டாக்கப்பட்ட சுழற்சியின் அளவு, புலவலிமைக்கும் (H), ஒளிக்கதிர் புகும் நீர்மத்தின் தண்டின் நீளத்துக்கும் நேர்விகிதத்தில் உள்ளது எனக் காட்டுகின்றன. எனவே, சுழற்சிக் கோணம்,

$$\alpha = \omega l H \qquad \dots \qquad \dots \qquad \dots \qquad (1)$$

ω–வுக்கு வெர்டெட் மாறிலி என்று பெயர். அது பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்தது.

$$l = 1, \quad H = 1 \quad \text{ஆயின்}, \quad \omega = \alpha.$$

எனவே, வெர்டெட் மாறிலி என்பது, 1 செ.மீ. நீளமுள்ள நீர்மத்தால், 1 காஸ் புலத்தில் உண்டாக்கப்படும் சுழற்சியாகும். மாறிலி வெப்ப நிலையைப் பொறுத்ததன்று. ஆனால், கதிரின் அலை நீளத்தைப் பொறுத்து மாறுகிறது. பல்வேறு பொருள்களுக்குரிய காந்தச் சுழற்சியை ஒப்புநோக்க, நீரை நியமப் பொருளாக எடுத்துக்கொள்கிறோம். நீரின் வெர்டெட் மாறிலி 0·01312′ (வரிசை சோடியம் D வரிக்கு) ஒப்புமை காந்தச் சுழற்சி (R_M) பின்வருமாறு குறிக்கப்படுகிறது:

$$[R_M] = \frac{M\alpha\rho_0}{M_0\alpha_0\rho} \qquad \dots \qquad \dots \qquad \dots \qquad (2)$$

இவற்றில்,

M = கொடுக்கப்பட்ட பொருளின் மூலக்கூறு எடை		இரண்டினுடையவையும் ஒரே கட்டுக் கோப்புச் சூழலில் அளக்கப்பட்டவை.
α = கொடுக்கப்பட்ட பொருளின் சுழற்சி		
ρ = கொடுக்கப்பட்ட பொருளின் அடர்த்தி		
M_0 = நீரின் மூலக்கூறு எடை		
α_0 = நீரின் சுழற்சி		
ρ_0 = நீரின் அடர்த்தி		

$M_0 = 18$, $\rho_0 = 1$ ஆதலின், $[R_M] = M\alpha$

இதனை நீருக்குரிய மதிப்புடன் பெருக்க, தனி மோலார் காந்தச் சுழற்சி (r_m) கிடைக்கும். அஃதாவது,

$$r_m = \frac{M \times \alpha}{18\rho} \times 0{\cdot}01312' \quad \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

9-2. காந்தச் சுழற்சியும் மூலக்கூறு அமைப்பும்

காந்தச் சுழற்சிக்கும், கரிம மூலக்கூறுகளின் அமைப்புக்கும் உள்ள தொடர்பினை முதன்முதலில் சுட்டிக்காட்டியவர் W. H. பெர்க்கின் (W. H. Perkin) ஆவார். பெர்க்கின், ஒரு வலிய மின்காந்தத்தைப் பயன்படுத்தினார். அதன் முனைத் துண்டுகளில் ஒளிமுனைவு மானிக்குழாய்கள் பொருத்தப் பட்டிருக்கும் துளைகள் உள்ளன. இக் காலத்தில் ஒளி மானியைச் சுற்றிச் சுருள்கள் சுற்றிவைக்கப்பட்டுள்ளன. அவற்றினூடே தேவைப்படும் புலத்தை உண்டாக்க வலிமிகு மின்சாரம் செலுத் தப்படுகிறது. பலபடிவரிசைச் சேர்மங்களின் சுழற்சிகளை ஆய்ந்ததில், ஒவ்வொரு CH_2 தொகுதி சேர்க்கப்படும்போதும், சுழற்சியின் மதிப்பில் சராசரி 1·023 அதிகரிப்பு உண்டாகிறது. எனவே, காந்தச் சுழற்சியை,

$[R_M] = 1{\cdot}023n + S$ எனக் குறிக்கலாம்.

இதில்,

n = CH_2 தொகுதிகளின் எண்ணிக்கை.

S = படிவரிசையின் மாறிலி.

பல்வேறு படிவரிசைகளுக்குரிய மாறிலிகளாவன :

படிவரிசை		வரிசை மாறிலி
பேரஃபின்கள்	...	0·508
ஓரிணைய ஆல்கஹால்கள்	...	0·699
கீட்டோன்கள்	...	0·375
கொழுப்பு அமிலங்கள்	...	0·393
எஸ்ட்டர்கள்	...	0·337

பேரக்காரைப் போலவே, மோலார் காந்தச் சுழற்சிக்கும் தொகுதிகள் நிலையான 1·023 மதிப்பை வழங்குகின்றன. இதனின்றும் பல்வேறு அணுக்களுக்கும் உரிய காந்தச் சுழற்சிகள் கணக்கிடப்பட்டன. இங்ஙனம் ஹைட்ரஜனுக்குரிய $r_m = 0{\cdot}254$, $C = 0{\cdot}515$, $Cl = 1{\cdot}734$

மேலும் ஆழ்ந்து ஆய்ந்ததில், காந்தச் சுழற்சிக் கூட்டுத் தொகைசார் பண்பு மட்டுமன்று, ஓரளவுக்கு அமைப்புச் சார்ந்ததுமாகும் எனக் காணப்பட்டது. ஒருபக்க, மாறுபக்க ஐசோமர்களுக்கு வெவ்வேறு காந்தச் சுழற்சி காணப்படுவதிலிருந்து இது தெரிகிறது. ஃப்யூமரிக் அமிலம் போன்ற (மாறுபக்க) சேர்மங்களுக்குச் சுழற்சி அதிகம். நிறைவுறுத் தன்மையாலும் காந்தச் சுழற்சி அதிகரிக்கிறது.

ஹெக்சேன் = 6·670, ஈதைல் ஃப்யூமரேட் = 10·112,
அசெட்டால்டிஹைடு = 2·40, ஹெக்சைலீன் = 7·743,
ஈதைல் மேலியேட் = 9·62, எதிலீன் ஆக்சைடு = 1·94.

டெர்ப்பீன்கள், சில கீட்டோ–ஈனுல் இயங்கு சமநிலைச் சேர்மங்கள் ஆகியவற்றின் அமைப்பை அறிவதில் காந்தச் சுழற்சிச் சமான மதிப்புகள் மிகவும் பயன்படுகின்றன.

10. காந்தவியல் பண்புகள்
(Magnetic Properties)

10-1. பொருள்களின் காந்தவியல் பண்புகள்

காந்தவியல் பண்புகளின் அடிப்படையில் பொருள்களை மூப்பெரும் வகைகளாகப் பிரிக்கலாம்.

அவையாவன :

(1) டயா காந்தப் பொருள்கள் (காந்த விலக்கப் பொருள்கள்) (Diamagnetic)

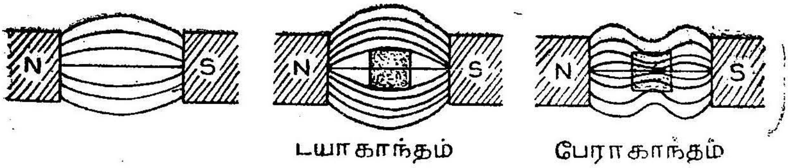
(2) பேரா காந்தப் பொருள்கள் (காந்தம் கவர் பொருள்கள்) (Paramagnetic)

(3) ஃபெர்ரோ காந்தப் பொருள்கள் (அதிகக் காந்தம் கவர் பொருள்கள்) (Ferromagnetic)

டயா காந்தப் பொருள்கள், ஒரு காந்தப் புலத்தில் வைக்கப் பட்டால், காந்த விசைக் கோடுகளைத் தம்முள் புகவிடாமல் செய்யும் (விழைவுடையவை) தன்மையுடையவை.

பேரா காந்தப் பொருள்கள், காந்த விசைக் கோடுகளைத் தம்முள் புக ஈர்க்கும் தன்மையுடையவை.

ஃபெர்ரோ காந்தப் பொருள்கள், காந்த விசைக்கோடு களிடத்தில் வலிய ஈர்ப்புத் தன்மையுடையவை. இப் பண்பு, இரும்பு, நிக்கல் முதலிய சில பொருள்களிடத்தில் மட்டும் காணப் படுகிறது. இது தொழில் துறையில் மிக முக்கியத்துவம் வாய்ந்தது.



படம் 10-1.

r இடைவெளியில் உள்ள m_1, m_2 வலிவுடைய இரு காந்த முனைகளுக்கிடையில் உள்ள விசை,

$$f = \frac{m_1 m_2}{qr^2} \text{ ஆகும்.} \qquad \dots \qquad \dots \qquad (4)$$

இதில் q முனைகளுக்கிடையில் உள்ள ஊடகத்தின் காந்தம் உட்புகவிடும் தன்மையாகும்.

வெற்றிடத்திலும், காற்றிலும் q தோராயமாக 1 எனக் கொள்ளப்படுகிறது. ஓர் ஊடகத்தின் உட்புகவிடும் தன்மை, காந்த விசைக் கோடுகளை ஊடுருவ விடுவதில், வெற்றிடத்துடன் ஒப்பிட அவ் ஆடகத்தின் விழைவாகும். டயாகாந்தப் பொருள்களுக்கு q, 1-ஐவிடக் குறைவு. பேராக் காந்தப் பொருள்களுக்கு q, 1-ஐவிட அதிகம்,

10-2. காந்த ஏற்புத்திறன் (Magnetic susceptibility)

ஒரு பொருளின் காந்த ஏற்புத்திறன் என்பது, ஓர் அலகுப் புலத்தால் பொருளில் தூண்டப்படும் காந்தச் செறிவாகும். காந்த ஏற்புத் திறனையும், உட்புகவிடும் தன்மையையும் (Permeability) தொடர்பு படுத்தும் சமன்பாடு,

$$q = 1 + 4\pi k \qquad \dots \qquad \dots \qquad \dots \qquad (5)$$

இதில், k கன அளவு ஏற்புத்திறன் (Volume susceptibility). ஒரு கிராம் பொருளின் ஏற்புத்திறன் அலகு ஏற்புத்திறன் (Specific susceptibility) χ எனப்படும். $\chi = \frac{k}{\rho}$. இதில் ρ ஊடகத்தின் அடர்த்தி. எனவே,

$$q = 1 + 4\pi\rho\chi \qquad \dots \qquad \dots \qquad \dots \qquad (6)$$

அஃதாவது, $\chi = q^{-1}/4\pi\rho \qquad \dots \qquad \dots \qquad \dots \qquad (7)$

டயா காந்தப் பொருள்களில் $q < 1$. எனவே, χ $(-ve)$

பேரா காந்தப் பொருள்களில் $q > 1$. எனவே, χ $(+ve)$

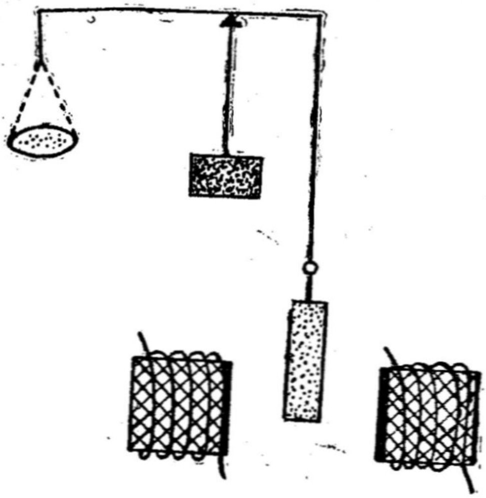
மோலார் காந்த ஏற்புத்திறன், χ_M சுயகாந்த ஏற்புத்திறனை மூலக்கூறு எடையால் பெருக்கக் கிடைக்கும்

$$\chi_M = \chi M$$

இதன் மதிப்பு டயா காந்தப் பொருள்களுக்குச் சுமார்
10^{-6} *c.g.s.* அலகுகள்
பேரா காந்தப் பொருள்களுக்குச் சுமார்
10^{-3} *c.g.s.* அலகுகள்
ஃபெர்ரோ காந்தப் பொருள்களுக்குச் சுமார்
10^{2} *c.g.s.* அலகுகள்
அளவில் இருக்கும்.

10-3. அலகுகாந்த ஏற்புத்திறனை அளத்தல் (Determination of specific magnetic susceptibility)

அலகு காந்த ஏற்புத்திறனை அளப்பதற்குக் காயின் துலாக் கோல் (Gouy's balance) பயன்படுத்தப்படுகிறது. சோதனைக் குரிய பொருள் குறுக்குவெட்டுப் பரப்புத் (*A*) தெரிந்த ஓர் உருளைக் கலனில் எடுத்துக்கொள்ளப்படுகிறது. இது துலாவின் ஒரு பக்கத்திலிருந்து தொங்கவிடப்படுகிறது. தொங்கவிடும் போது, உருள்கலனின் அடிப்பாதி, மின்காந்தத்தின் முனைகளின் மத்தியில் இருத்தல் வேண்டும்.



படம் 10-2.

இது மற்றப் பக்கத்தின் தட்டில் எடைகளைப் போட்டுச் சமன் செய்யப்படுகிறது (Counterpoised). மின் காந்தத்திற்குள் மின்சாரத்தைச் செலுத்தினால், பொருள் காந்தவிலக்கப் பண்புடையதாயின் உருளைக்கலன் மேலே செல்லும். பொருள் காந்தம் கவர்பண்புடையதாயின் கீழ் நோக்கிச் செல்லும். துலா சமநிலையைப் பெறுவதற்குச் சேர்க்கப்பட்ட (அல்லது எடுக்கப்பட்ட) எடை mg ஆயின்,

$$mg = \frac{1}{2} AH^2 (\rho x - \rho_0 \chi_0) \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (8)$$

எனக்காட்டலாம்.

இதில் H, கொடுக்கப்பட்ட காந்தப்புலத்தின் திறம்.
χ_0, காற்றின் அலகு காந்த ஏற்புத்திறன்
ρ_0, காற்றின் அடர்த்தி

இச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தி χ-ஐக் கண்டுபிடிக்கலாம். ஆனால் χ' தெரிந்த ஒரு பொருளுடன், விவரங்களை ஒப்புநோக்கு வதன் மூலம் முறை எளிதாக்கப்படுகிறிது.

$$\text{இதில் } \frac{mg}{m'g} = \frac{\rho\chi - \rho_0\chi_0}{\rho'\chi' - \rho_0\chi_0} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (9)$$

அறை வெப்ப நிலையில் $\rho_0\chi_0 = 0{\cdot}03 \times 10^{-6}$ ஆகும்.

10-4. டயாகாந்தப் பண்பு (Diamagnetism)

ஒரு காந்தப் புலத்தில் வைக்கப்பட்ட ஒவ்வொரு பொருளும் தூண்டல் காந்த உந்தத்தின் காரணமாக அப் புலத்தைப் பாதிக்கின்றது. இக் காந்த விலக்கப் பண்பு ஒரு மின் புலத்தில் வைக்கப்பட்ட மூலக்கூறில் நிகழும் விலக்க மின்முனைவாக்கத்தை (Distortion polarisation) ஒத்ததே. மூலக்கூறுக்கு நிலைத்த காந்த உந்தம் இருப்பின், கூடுதல் விளைவுகள் நிகழும். அணுக் கருவைச் சுற்றி, எலக்ட்ரான் மண்டலங்களில் நிகழும் எலக்ட்ரான் இயக்கத்தால் உண்டாவதே இக் காந்த விலக்கப் பண்பு. காந்தப் புலம், எலக்ட்ரான் மண்டல இயக்கத்தில் மாற்றத்தை உண்டாக்குகிறது. எனவே, கொடுக்கப்பட்ட காந்தப்புலத்துக்கு எதிராக, ஒரு காந்தப்புலம் தூண்டப் படுகிறது. எனவே, டயாகாந்த ஏற்புத்திறனுக உள்ளது. டயா காந்த விளைவு வெப்ப நிலையைப் பொறுத்ததன்று.

ஒரு குறிப்பிட்ட பொருளுக்கு வாயு, நீர்ம நிலைகளில் மதிப்பு மாறுவதில்லை. ஓரணு மூலக்கூறு அல்லது கோளச்சீர்மை யுடைய எந்த மூலக்கூறுக்கும், டயாகாந்த, காந்த ஏற்புத்திறன்,

$$\chi_M = \frac{-Ne^2}{6mc^2}\sum \bar{r}^2 \text{ ஆகும்} \quad \ldots \quad \ldots \quad (10)$$

என லேங்வின் (Langevin) 1905-ல் காட்டினர்.

இதில் $\bar{r}^2$ எலக்ட்ரான் மண்டல ஆரத்தின் சராசரியின் இருமடி ஆகும். இத் தொடர்பு சோதனைகள் மூலம் உறுதிப் படுத்தப்பட்டுள்ளது.

டயாகாந்தப் பொருள்களில் மோலார் காந்த ஏற்புத்திறன், ஒரு கூட்டுத் தொகைசார் பண்பும், அமைப்புசார் பண்புமாகும் எனக் கண்டறியப்பட்டுள்ளது. ஒரு மூலக்கூறிலுள்ள ஒவ்வோர் அணுவும், ஒவ்வோர் உருவமைப்பும், மூலக்கூறின் மோலார் காந்த ஏற்புத்திறனுக்கு அதனதன் பங்கை வழங்குகின்றன. ஒருபடி வரிசையில் (χ_M) அளந்தறிந்ததின் மூலம் ஒரு CH_2 தொகுதிக்குரிய மதிப்பு,

$\chi_{CH_2} = 11{\cdot}7 \times 10^{-6}$ என அறியப்பட்டுள்ளது.

அணுகாந்த ஏற்புத்திறன்களும் தனியே கண்டறியப் பட்டுள்ளன. சில பொருள்களுக்கு டயாகாந்த ஏற்புத்திறன் மாறிலிகள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

டயாகாந்தம் புகவிடும் தன்மை மாறிலிகள்		மோலார் டயாகாந்தம் புகவிடும் தன்மை மாறிலிகள்	
அணு அல்லது அமைப்பு	வழங்கல்	பொருள்	$\chi_H \times 10^6$
H	$-2{\cdot}93 \times 10^{-6}$	H_2O	−13
C	−6·00	CCl_4	−66·6
N	−5·5	CO_2	−21·0
Cl	−20·1	NH_3	−18·0
Br	−30·6	N_2O	−19·0
I	−44·6	SO_2	−18·0
O (ஆல்கஹால்)	−4·61	HCl	−25·0
O (கீட்டோனில்)	+1·72	C_2H_2	−12·5
C = C	+5·5	H_2S	−25·5
C = N	+8·15	C_6H_5COOH	−70·3
பென்சீன் வளையம்	−1·4	CH_3COOCH_3	−43·1

அட்டவணை 10–1.

பென்சீனுக்குரிய கணக்கிடப்பட்ட χ_M மதிப்பு,

$$6C = (6 \times 6{\cdot}00) \quad -36{\cdot}00$$
$$6H = (6 \times -2{\cdot}93) - 17{\cdot}58$$

பென்சீன் வளையம்(இரட்டைப்பிணைப்புகளையும் அடக்கி, — 1·40

மொத்தம் — 54·98

சோதனை மதிப்பு — 55×10^{-6} (அலகு).

10-5. பேரா காந்தப் பண்பு (Paramagnetism)

பேராகாந்தப் பொருளின் மூலக்கூறுகள் (அணுக்கள் அல்லது அயனிகள்) நிலைத்த காந்தமுடையவை (μ_m). இதற்குக் காரணம் மூலக்கூறிலுள்ள, ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட இணையாத

(ஒற்றை–unpaired) எலக்ட்ரான்களே. இம் மூலக்கூறுகள் சிறு காந்தங்களாகச் செயல்படுகின்றன. வெளிக் காந்தப் புலத்தை ஏற்படுத்தும்போது இச் சிறு காந்தங்கள், புலத்துக்கு இணையாக அமையும் விழைவுடையவை. இது மின்புலத்தில், முனைவு மூலக்கூறுகள் அமைவதை ஒத்ததே. ஆனால், இத் திசைப்படுத்துதல் மூலக்கூறுகளில் வெப்ப இயக்கத்தால் எதிர்க்கப்படுகிறது. எனவே, இத் திசைப்படுத்துதல் வெப்ப நிலையையும் பொறுத்தது. உண்மையில் வெளிக் காந்தப்புலம், பேராகாந்த மூலக்கூறுகளின்மேல் டயாகாந்தத் தூண்டல் விளைவையும் α_M திசைப்படுத்தும் விளைவையும் (Z_M) கொண்டது. எனவே, மோலார் காந்த ஏற்புத்திறன்,

$$\chi_M = \alpha_M + Z_M \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (11)$$

ஆகும்.

புள்ளி விவர இயலின் அடிப்படையில் (Statistical considerations) திசைப்படுத்தும் விளைவுக்கான சமன்பாட்டை P. லேங்வின் (P. Langevin–1905) வெளியிட்டார். இதனின்றும் Z_M வெப்பநிலைக்கு எதிர் விகிதத்தில் உள்ளது எனக் காட்டினர்.

அஃதாவது $$Z_M = \frac{C_M}{T} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (12)$$

மாறிலி $$C_M = \frac{\mu_m{}^2 N_0}{3k} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (13)$$

எனவே, $$\chi_M = \alpha_M + \frac{\mu_m{}^2 N_0}{3kT} \quad \dots \quad \dots \quad (14)$$

சில பொருள்களைத் தவிர, மற்றவற்றிற்கெல்லாம், α_M மற்ற விளைவுடன் ஒப்பிடும்போது மிகச் சிறியது. எனவே, அது தள்ளப்படுகிறது. அல்லது அணுகாந்த ஏற்புத்திறன்களிலிருந்து பெறப்படுகிறது.

χ_M-ஐ ஒன்று அல்லது மேற்பட்ட வெப்ப நிலைகளில் கண்டறிவதன் மூலம் μ_M-ன் மதிப்பை நாம் பெறலாம்.

காந்த உந்தம் μ_m எர்க்குகள் காஸ்$^{-1}$ (erg gauss^{-1}) அலகுகளில் கொடுக்கப்படுகிறது. ஆனால், பெரும்பாலும் வசதியான அலகுகள் போர்மேக்னட்டான்கள் μ_B ஆகும். அதனைப் பின்வருமாறு பெறலாம்:

ஹைட்ரஜன் அணுவின் தனித்த எலக்ட்ரான், r ஆரத்தைக் கொண்ட அதன் மிகத் தாழ்ந்த எலக்ட்ரான் மண்டலத்தில்

v திசை வேகத்துடன் இயக்குவதாகக் கொள்வோம். உண்டாகும் மின்சாரம்,

$$i = \frac{ve}{2\pi r} \text{ (e. எலக்ட்ரானின் மின்னேற்றம்)} \quad \ldots \quad (15)$$

ஆகும்.

ஒரு சுருளில் மின்சாரம் பாய்ந்துகொண்டிருந்தால், அச் சுருளுக்குச் செங்குத்தாக ஒரு காந்தப்புலம் உண்டாகிறது. இப் புலம் μ_m உந்தம் கொண்ட காந்தத்துக்குச் சமமாகும்.

$$\mu_m = \frac{iA}{C}, \quad \ldots \quad \ldots \quad (16)$$

(இதில் C = ஒளியின் திசைவேகம்; Ax சுருளின் மேற்பரப்பு)

எனவே, ஹைட்ரஜன் அணுவின் தாழ்ந்த எலக்ட்ரான் மண்டலத்தில் உந்தம்,

$$(\mu_m = \frac{ve}{2\pi r}\,\frac{\pi r^2}{C} = \frac{vre}{2C} \quad \ldots \quad \ldots \quad (17)$$

$$\text{அல்லது } \mu_m = \frac{mvre}{2mC} = \frac{e}{2mC}\,\frac{h}{2\pi} \quad \ldots \quad (18)$$

$$\left(\because \text{ போரின் } mvr = \frac{h}{2\pi}\right)$$

நியம மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்தால்,

$$\mu_m = \frac{eh}{4\pi mC} = 9{\cdot}27 \times 10^{-21} \text{ எர்க்குகள்-காஸ்}^{-1}$$

இந்த உந்தம் போர்மேக்னட்டான், μ_B என வரையறுக்கப் படுகிறது. கண்டறிந்த உந்தம் இதனால் வகுக்கப்பட்டால், போர்மேக்னட்டான்களில் உந்தம் கிடைக்கும்,

எலக்ட்ரானின் மண்டல இயக்கமும், தன் அச்சுச் சுழற்சியும் ஒரு மூலக்கூறு, அணு அல்லது அயனிக்குக் காந்த உந்தத்தை வழங்குகின்றன. ஆனால், ஒரு பல்லணு அமைப்பில், எலக்ட்ரான் மண்டல இயக்கங்கள், அணுக்கருவைப் பொறுத்தவரை, கொடுக்கப்பட்ட காந்தப்புலம் எள்ளளவும் பாதிக்க முடியாத அளவுக்கு வலிவாகத் திசைப்படுத்தப்பட்டுள்ளன. ஓரணு மூலக் கூறுகளில்கூட, நீர்ம அல்லது திண்ம நிலைகளில் கரைப்பானின் மூலக்கூறுகளின் பாதிப்பும், ஒன்றையொன்று ஈர்க்கும் தன்மையும் வெளிக் காந்தப் புலத்தினால் எலக்ட்ரான் மண்டல

இயக்கம் மாறுவதைத் தடுக்கின்றன. எனவே, பெரும்பாலும் (அரிய மண் அயனிகள் நீங்கலாக), எலக்ட்ரான் மண்டல காந்த உந்தம் செயல்படுவதில்லை. எனவே, எலக்ட்ரானின் சுழற்சியால் வழங்கப்படுவதை மட்டும் எடுத்துக்கொள்ளல் வேண்டும். குவான்ட்டம் இயக்கவியலினின்றும்,

$$\mu_m = 2\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (19)$$

எனக் காட்டப்பட்டுள்ளது.

இதில், S சுழற்சிக் குவான்ட்டம் எண் ஆகும். அதன் மதிப்பு, $\frac{1}{2}$, 1, $\frac{3}{2}$, 2 முதலியவை. ஒவ்வோர் இணையாத எலக்ட்ரானும் S-க்கு $\frac{1}{2}$ மதிப்பை வழங்குகிறது. எனவே, 1, 2, 3 இணையாத எலக்ட்ரான்களை உடைய ஒவ்வொரு மூலக்கூறுக்கும் μ_m-க்குச் சில குறிப்பிட்ட மதிப்புகள் உண்டு.

இணையாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை	சுழற்சி க்வான்ட்டம் எண் S	μ_m போர் மேக்னட்டான்களில்	$\chi_M = \frac{\mu_B^2 N_0}{3kT} 4S(S+1)$
1	$\frac{1}{2}$	1·73	1260×10^{-6}
2	1	2·83	3360×10^{-6}
3	$\frac{3}{2}$	3·88	6290×10^{-6}
4	2	4·90	10100×10^{-6}
5	$\frac{5}{2}$	5·91	14700×10^{-6}

அட்டவணை 10–2.

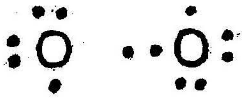
$$x_m = \frac{N_0}{3kT}\mu_m^2 = \frac{N_0}{3kT}\left[(2\sqrt{S(S+1)}\, \mu_B)\right]^2$$

$$= \frac{4N_0\, \mu_B^2}{3kT} S(S+1) \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (20)$$

10-6. பயன்கள் (Applications)

எனவே, மோலார் காந்த ஏற்புத்திறன் நிர்ணயிப்பு, குறிப்பிட்ட மூலக்கூறு அல்லது அயனியிலுள்ள, இணையாத, தனித்த எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கையைக் கொடுக்கும். சாதாரண

வெப்பநிலையில் ஆக்சிஜனின் மோலார் காந்த ஏற்புத்திறன் 3360×10^{-6}, அஃதாவது 2·8 போர்மேக்னட்டான்கள் என அறியப்பட்டது. எனவே, ஆக்சிஜன் மூலக்கூறில் இரண்டு இணையாத எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. பிணைப்பு,

 ஆகும்.

NO, ClO_2 முதலிய மூலக்கூறுகளிலும், இணையாத எலக்ட்ரான்கள் இருப்பது மற்றச் சான்றுகளினால் கொடுக்கப்பட்டது. இவற்றின் காந்த ஏற்புத்திறன் அளவுகள் (1300×10^{-6} *e.m.* அலகுகள்) இதனை உறுதிப்படுத்துகின்றன.

மெர்க்குரஸ் குளோரைடின் மூலக்கூறு பேராகாந்த ஏற்புத்திறன் அற்றது. அது தூய்மையான டயாகாந்தப் பண்புடையது. இதனால் அறியப்படுவது, மூலக்கூறு Hg_2, Cl_2 ஆகும் என்பதே. Hg, Cl ஆக இருக்க முடியாது. ஏனெனில் Hg Cl ஆயின் அது பேராகாந்தப் பண்புடையதாக இருக்கும். இதே போல ஹைப்போஃபாஸ்ஃபாரிக் அமிலம் $H_4P_2O_6$ எனவும் (H_2PO_3 அன்று) அறிகிறோம். H_2PO_3 ஆக இருந்தால் பேராகாந்தப் பண்பு பெற்றிருக்கும். பேரா காந்த அறிவு மூலம், அமைப்புகளைக் கண்டறிவதற்கான, பல மேற்கோள்களில் இவை மிகச் சிலவே யாகும். அயனிகளில், சிறப்பாக அணைவு அயனிகள் அல்லது தொகுதிகளிலும் உள்ள இணையாத எலக்ட்ரான்களின் எண்ணிக்கை. எனவே, அமைப்பு ஆகியவற்றைத் தெளிவாக்குவது பேரா காந்தம் பற்றிய ஆய்வுகளே யாகும். ஃபெர்ரோ சயனைடு அயனியில் $Fe(CN)_6^{----}$ இல் எலக்ட்ரான் அமைப்பு (*Ar*) 3 d^9, 4 s^2, 4 p^6 ஆகும். 3 *d* மட்டத்திலுள்ள ஓர் ஒற்றை எலக்ட்ரான் அதனைப் பேரா காந்தப் பண்புடையதாக ஆக்கல் வேண்டும். சோதனை மூலம் கண்டறிந்தவை இவற்றை உறுதிப்படுத்துகின்றன.

11. அணுக்கரு காந்த உடனிசைவு
(Nuclear Magnetic Resonance - NMR)

11-1. அறிமுகம் (Introduction)

அணுக்களின் கருவிலுள்ள புரோட்டான்களும், நியூட்ரான் களும் அவற்றின் அச்சுகளிலேயே சுழல்கின்றன. அவை ஒவ்வொன்றும் கோண உந்தம் $\frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ கொண்டுள்ளன.

அனைத்து அணுக்கருத் துகள்களின், கோண உந்தங்களின் நிகர தொகுபயன் அணுக்கரு சுழற்சி எனப்படும்.

இது $\left(\sqrt{I(I+1)}\right)\frac{h}{2\pi}$ எனக் கொடுக்கப்படுகிறது. இதில் I சுழற்சிக் குவான்ட்டம் எண் ஆகும். அணுக்கரு சுழற்சி அணுக் கருவிலுள்ள துகள்களின் எண்ணிக்கையைப் பொறுத்ததாகும். அணுக்கரு சுழற்சிக்கான முப்பெரும் முக்கிய கருத்துக்கள் உள. அவையாவன :

(1) ஒற்றைப்படை நிறை எண் கொண்ட அணுக்கரு அரை முழுஎண் (அதன் மடங்கு எண்) சுழற்சியுடையது.

(2) ஒற்றைப்படை எண்ணிக்கைப் புரோட்டான்கள், ஒற்றைப்படை எண்ணிக்கை நியூட்ரான்களைக்கொண்ட அணுக்கரு முழு எண் அணுக்கரு சுழற்சியுடையது.

(3) இரட்டைப் படை எண்ணிக்கை புரோட்டான்கள் இரட்டைப் படை எண்ணிக்கை நியூட்ரான்களைக் கொண்ட அணுக்கரு பூஜ்யம் அணுக்கரு சுழற்சியுடையது. எனவே, 1_H, 11_B, 13_C முதலியவை சுழற்சி $\frac{1}{2}$-ஐக் கொண்ட காந்த உந்தங்களையுடையவை. 12_C 16_O முதலியவை காந்த உந்தம் அற்றவை. மின்னேற்ற முடைய சுழலும் பொருள் எனக் கொண்ட அணுக்கரு, காந்த உந்தம் μ_N கொண்டது. அணுக்கரு காந்த உந்தங்கள் மிகச்சிறியவை. எனவே, அணுக்கரு மேக் னட்டான் அலகுகளில் $(n.m)$ அளக்கப்படுகின்றன. அணுக்களின் போர் மேக்னட்டான் போல், அணுக்கரு மேக்னட்டான்,

$$1 n.m = \frac{eh}{4\pi mpC}$$

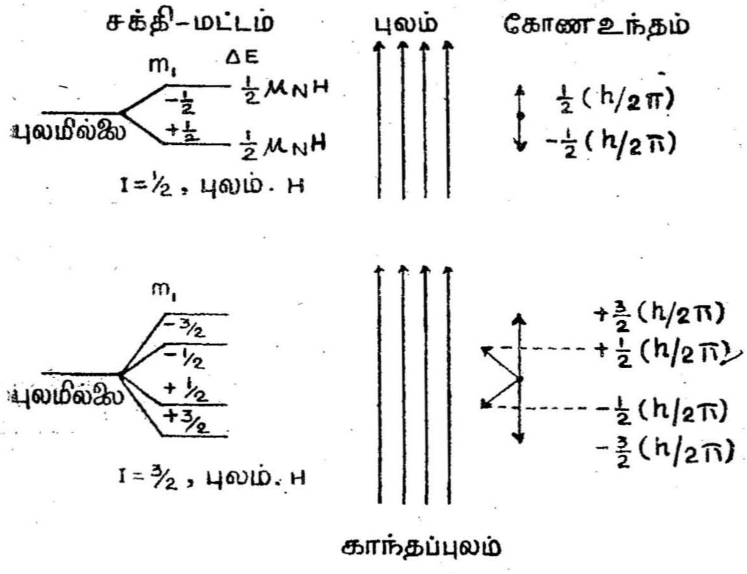
இதில் *mp* புரோட்டானின் நிறை.

நியம மதிப்புகளைப் பதிலீடு செய்தால், $1\ n.m = 5{\cdot}0493 \times 10^{-24}$ எர்க் காஸ்$^{-1}$. அஃதாவது *1 n.m* ஒரு போர்மேக்னட்டானின் $\frac{1}{1000}$ பங்கினும் குறைவு. ஹைட்ரஜன் அணுக்கருவுக்குக் காந்த உந்தம் $\mu_N = 2{\cdot}7927\ n\ .\ m$ ஆகும்,

ஓர் அணுக்கரு *H*, திறனுடைய ஒரு சீரான வெளிக் காந்தப் புலத்தில் வைக்கப்பட்டால், அஃது ஒரு காந்தம் போல் செயல் பட்டுப் புலத்திற்குத் தொடர்பு கொண்டு, திசைப்படுத்திக் கொள்ளும். இச் சூழ்நிலையில் அதன் நிலைச்சக்தி,

$$\epsilon = -\mu_N H \cos\theta \text{ ஆகும்.}$$

இதில் θ அதன் காந்த அச்சுக்கும், புலத்தின் திசைக்கும் இடையிலுள்ள கோணமாகும். இச் சக்தி குவான்ட்டம் அளவுக் குட்படுகிறது. சில குறிப்பிட்ட மதிப்புகளை மட்டும் உடையது.



படம் 11-1.

புலத்தின் திசையில் சுழலும் அணுக்கருவின் கோண உந்தங்களின் கூறுகள் $m_I \frac{h}{2\pi}$ எனக் கொடுக்கப்படுகின்றன. இதில் m_I-க்கு அனுமதிக்கப்பட்ட மதிப்புகள்,

$-I, -I+1, -I+2 \ldots 0 \ldots I-1, I$. அஃதாவது $(2I+1)$ மொத்த இயலும் மதிப்புகள். அல்லது அணுக்கரு புலத்துக்கு $(2I+1)$ இயலும் திசைகளை உடையது.

$I = \frac{1}{2}$, $I = \frac{3}{2}$ கொண்ட அணுக்கருக்களுக்கு இயலக்கூடிய கோண உந்த வெக்டார் திசைகளைக் காட்டுகிறது.

அனுமதிக்கப்படக்கூடிய நிலைகளின் சக்திகளை,

$E = -\mu_N H \frac{m_I}{I}$ எனக் குறிக்கலாம்.

இரு மட்டங்களுக்கிடையில் உள்ள சக்தி வேறுபாடு,

$$\Delta E = -\frac{\mu_N H}{I}[m_I - m'_I]$$

$$= -\frac{\mu_N H}{I} \cdot (\Delta m_I = 1) \text{ ஆகும்.}$$

எனவே, சுழற்சி, $\frac{1}{2}$ கொண்ட H அணுக்கருவுக்கு இரு நிலைகள் உள்ளன.

அதிக சக்திநிலை, $\epsilon = +\mu_N H \; (\because m_I = -\frac{1}{2}, \theta = 180°)$

குறைந்த சக்திநிலை, $\epsilon = -\mu_N H \; (\because m_I = +\frac{1}{2}, \theta = 0°)$

அஃதாவது, $\Delta\epsilon = 2\mu_N H$.

சமன்பாடு $\Delta\epsilon = -\frac{\mu_N H}{I} \; (\Delta m_I = 1)$-இல் கொடுக்கப்பட்ட சக்திமட்ட இடைவெளியுடன், உடனிசைவு கொண்ட கதிரின் அதிர்வெண் ν ஆயின்,

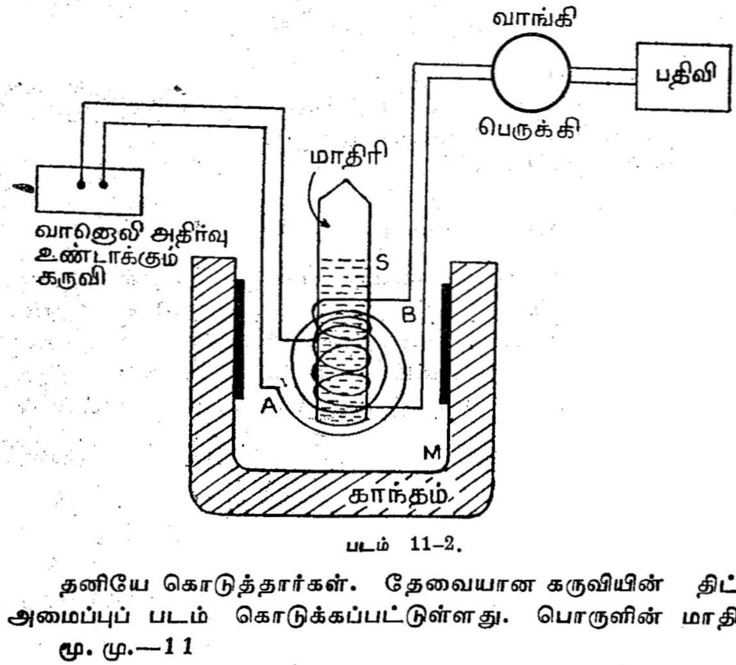
$$h\nu = \frac{\mu_N H}{I} \text{ ஆகும்.}$$

அஃதாவது, $\nu = \frac{\mu_N H}{hI}$.

அணுக்கரு காந்த உடனிசைவு ஆய்வுக்குப் பயன்படும் காந்தப்புலங்கள், 10,000 காஸ் வலிமையுடையவை. இத்தகைய புலத்தில், அணுக்கரு காந்தச் சக்திமட்ட இடைவெளிக்கான கதிர்களின் அதிர்வெண், மேற்கண்ட சமன்பாட்டினின்றும் பெறப்பட்டது. அதன் மதிப்புச் சுமார் 50×10^6 அதிர்வுகள்/நொடிக்கு. அஃதாவது, வானொலி அலைகளின் பகுதியில் இருக்கும், எனவே, வானொலி அதிர்வலைகளை வெளிக் காந்தப்புலத்தில் வைக்கப்பட்ட அணுக்கருக்களின்மேல் நாம் பயன்படுத்தினால், அது தகுதியான அதிர்வெண்ணை உட்கவரும். குறைந்த மட்டத்திலிருந்து உயர்மட்டுத்துக்குத் தாவும். திசைப்படுத்துதல், புலத்துடன் இருந்தது, புலத்துக்கு எதிராக மாறும். இது நிகழும்போது அணுக்கரு காந்த உடனிசைவை (*NMR*) நாம் பெறுகிறோம். *NMR* ஆய்வுகளில் பெருமளவும் ஹைட்ரஜன் அணுக்கருவைப் $\left(I = \frac{1}{2}\right)$ பற்றியவையே. இதனின்றும் பெறும் பயன்கள், நிறைவு தருபவையாகவும், பல விவரங்களைப் புலப்படுத்துபவையாகவும் உள்ளன.

11-2. செய்முறைச்சோதனை (Experimental methods)

1946-ல் பிளாக்கும், பர்செல்லும் (Block and Purcell) *NMR* நிறநிரலை அறிவதற்கு (செய்முறை) நுணுக்கங்களைத் தனித்



படம் 11-2.

தனியே கொடுத்தார்கள். தேவையான கருவியின் திட்ட அமைப்புப் படம் கொடுக்கப்பட்டுள்ளது. பொருளின் மாதிரி,

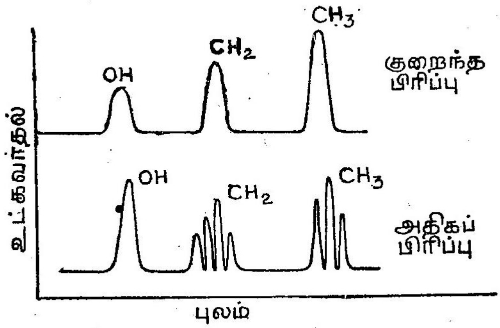
வழக்கமாக நீர்மம் அல்லது திண்மம் குழாய் S–ல் எடுத்துக் கொள்ளப்படுகிறது. இக் குழாய் ஒரு பெரும் காந்தத்தின் முனைகளுக்கிடையில் வைக்கப்படுகிறது. காந்தம் மாற்றக்கூடிய புலத்தையுடையது (H). A–எனும் ஒரு சுருள் பொருளைச் சுற்றி வைக்கப்பட்டுள்ளது. இது முன்கூட்டியே சரிசெய்யப்பட்ட குறிப்பிட்ட வானொலி அதிர்வுகளை (40–60 மெகா சுற்றுகள்) ஓர் ஒலி பரப்பியிலிருந்து வெளிவிடுகிறது. மற்றொரு சுருள் (B) வெளிவிடப்பட்ட கதிர் எதுவாயினும் அதனை எடுத்துக் கொள்கிறது. இஃது ஒரு வாங்கிக்கு (Receiver) எடுத்துச் செல்லப் பட்டு, பெருக்கப்பட்டு (Magnified), இறுதியாக ஒரு கேதோட் கதிர் அதிர்வு வரையி (Cathode ray oscillograph) அல்லது பதிப்பானுக்குச் (Recorder) செல்கிறது. புலவலிவு (H) படிப் படியாக அதிகரிக்கப்படுகிறது. மேற்கண்ட சமன்பாடு, ஒரு குறிப்பிட்ட அதிர்வெண்ணுக்கு நிறைவு படுத்தப்படும்போது மட்டும் கதிர் உட்கவரப்படுகிறது. அஃதாவது, அணுக்கரு சக்தி மட்ட இடைவெளி கொடுக்கப்பட்ட (ν) கதிருக்குக் குவான்ட்டத்தைப் பொருந்தும் போது, இந் நிலைமை வந்தவுடன் இரண்டுக்கும் இடையில் உடனிசைவு நிகழ்கிறது. அப்போது உட்கவர்தல் நிகழ்கிறது. புலவலிமையை மேலும் அதிகரித்தால், மீண்டும் ஓர் உடனிசைவு நிகழும் வரை உட்கவர்தல் நிகழாது. இவ் வுட்கவர்தல்கள், அதிர்வுமானி அல்லது பதிலியின் உதவியால் நேரடியாக அறியப்படுகின்றன.

குறைந்த பிரிப்பு (Low resolution) அதிகப் பிரிப்பு (High Resolution)	ஆகியவற்றில் ஈதைல் ஆல்கஹாலுக்கு உரியவையாகும்.

11-3. பயன்கள் (Applications)

NMR நிரலின் பயனை விளக்குவதற்கு ஈதைல் ஆல்க ஹாலின் எளிய உடனிசைவு நிரலை எடுத்துக்கொள்வோம். இம் மூலக்கூறில், கார்பன், ஆக்சிஜன் ஆகியவற்றின் அணுக்கள் பூஜ்ய அணுக்கரு சுழற்சியுடையவை. எனவே, *NMR* நிரல் கொடுக்கமாட்டா. எனவே, இங்கு *NMR* நிரல் ஹைட்ரஜன் அணுக்கருக்களிலுள்ள $I = \frac{1}{2}$ புரோட்டான்களோடு சம்பந்தப் பட்டது. அத்தகைய புரோட்டான் 1_H இரண்டு அணுக்கரு காந்தச் சக்தி மட்டங்களை மட்டும் உடையது. அஃதாவது ஒரு சக்தி மட்ட இடைவெளி மட்டும் உடையது. எனவே, உட னிசைவு நிரல், ஒரேஓர் உட்கவர்உச்சம் மட்டும் கொண்டிருத்தல்

வேண்டும். ஆனால் உண்மையில் குறைந்த பிரித்தலில் கூட (Low resolution) மூன்று உட்கவர் உச்சங்கள் கிடைக்கின்றன.



படம் 11-3.

இதற்குக் காரணம், மூலக்கூறிலுள்ள வெவ்வேறு ஹைட்ரஜன் அணுக்கருக்கள் வெவ்வேறு சூழல்களில் இருப்பதே. CH_3 தொகுதியில் உள்ள 1_H அணுக்கருக்களின் மின்சூழலும், சுற்றுப் புறமும், CH_2 தொகுதியிலுள்ள 1_H அணுக்கருக்களின் மின் சூழலும், சுற்றுப்புறமும், OH தொகுதியிலுள்ள 1_H அணுக்கருக் களின் மின்சூழலும், சுற்றுப்புறமும் ஒன்றினின்றும் மற்றொன்று முற்றிலும் மாறுபட்டவை. வெவ்வேறு அணுக்கருக்கள், வெவ் வேறான மண்டல எலக்ட்ரான்களால் சூழப்பட்டுள்ளன. வேதியியப் பிணைப்பின் தன்மையாலும் சூழும் தன்மை (Shielding effect) பாதிக்கப்படுகிறது. அணுக்கருவைப் பாதிக்கும் உண்மை யான புலம் H_A கொடுக்கப்பட்ட புலம் H-னின்றும் மாறுபட் டிருக்கும். இவ்விரண்டுக்கும் உள்ள தொடர்பு,

$$H_A = H / (1 - \delta)$$

இதில் δ வேதியிய இடமாற்றம் (Shift) எனப்படும். இஃது அணுக்கருவைச் சுற்றி எலக்ட்ரான் பகிர்வதைப் பொறுத்தது. (அஃதாவது வேதியியச் சூழ்நிலையைப் பொறுத்தது).

எனவே, *NMR* நிரலில், ஹைட்ரஜன் அணுக்கருவுக்கான உட்கவர்தல், வேதியியச் சூழ்நிலையைப் பொறுத்து, ஒரு குறிப் பிட்ட அதிர்வெண்ணில் உண்டாகும். ஆல்கஹாலில் CH_3 தொகுதியில் உள்ள ஒரு புரோட்டான், OH தொகுதியில் உள்ள

ஒரு புரோட்டான் ஆகியவை வெவ்வேறு சூழ்நிலைகளில் உள்ளன. இவ் விருவகைப் புரோட்டான்களையும் பாதிக்கின்ற புலன்களும் வெவ்வேறானவை. எனவே, உட்கவர் உச்சங்களும் வெவ் வேறானவை. பயனுக, வெவ்வேறு அணுக்கருக்களுக்கு வேதி யியல் சூழ்நிலை ஒன்றேயாயின், அஃதாவது அணுக்கருக்கள் ஒரே தொகுதி அல்லது கோவையில் (Radical) இருந்தால், உட்கவர் உச்சங்கள் ஒத்திருக்கும். இக் காரணத்தினுல், நிரல் வரிகளில் உண்டான வேதியிய இடமாற்றம் (Shift) δ வழக்கமாக ஒரு நியமப் பொருளை ஒப்புநோக்கிக் கொடுக்கப்படுகிறது.

$$\delta = \frac{H \text{ மாதிரி} - H \text{ நியமம்}}{H \text{ நியமம்}} \times 10^6$$

இது நியமப் பொருளுடன் ஒப்புநோக்க, உட்கவர்தல் உண்டாவதற்குத் தேவையான காந்தப் புலத்தின் வேறு பாட்டைக் குறிக்கும். உட்கவர் உச்சங்கள் அணுக்கருக்களைக் கொண்ட வினைத்தொகுதிகளைக் கண்டறிவதற்குப் பயன்படும். எத்தனுலின் *NMR* நிரலின் மூன்று உச்சங்களின் செறிவுகள் 1 : 2 : 3 என்ற விகிதத்தில் உள்ளன. இவை OH, CH_2, CH_3 ஆகிய தொகுதிகளில் உள்ள புரோட்டான்களின் எண்ணிக் கையைக் குறிக்கின்றன.

பிரித்தல் அதிகமாக இருந்தால், உச்சங்கள் நுண்ணமைப் பைக் கொடுக்கின்றன. இதில் CH_2 தொகுதிக்கான உச்சம், அருகருகே பொதிந்த நான்கு உட்கவர் வரிகளையும், CH_3-க் கானவை மூன்றையும் கொடுக்கின்றன. இதற்குக் காரணம் அருகிலுள்ள உட்கருக்களின் இடையீடாகும். CH_3 தொகுதி, CH_2 தொகுதிக்கு அருகிலுள்ளது. CH_2 தொகுதியிலுள்ள ஒவ்வொரு புரோட்டானும் இருதிசைப்படும் தன்மையுடையன. இவற்றை இணைத்தால் மூன்று கூடுதல்கள் இயலும்.

$+\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	$+\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}, -\frac{1}{2}$
இரு சுழற்சிகளும் இணை,	$-\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}$	இரு சுழற்சிகளும் எதிரிணையானவை.
	எதிர் எதிரான சுழற்சிகள்	

எனவே, CH_3 தொகுதியைப் பாதிக்கும் புலம், சிறிது வேறு பட்டிருக்கும். இதில் அருகிலுள்ள CH_2 தொகுதியின் மூன்று

இயலும் திசைநிலைகள் உள்ளன. எனவே, CH_3-இன் *NMR* நிரலின் உட்கவர் உச்சத்தின் நுண்ணமைப்பில் ஒரு மும்மை (மும்பட்டை) உள்ளது. அவற்றின் செறிவு விகிதம் 1 : 2 : 1.

இதுபோலவே, CH_2 தொகுதியும் CH_3 தொகுதியின் மூன்று புரோட்டான்களின் இயலக்கூடிய திசைப்படுத்துதல்களால் பாதிக்கப்படுகிறது. இம் மூன்று புரோட்டான்களுக்கு மூன்று சுழற்சிகளையுடைய நான்கு இயலக்கூடிய கூட்டுகள் உண்டு. அவையாவன :

$$+\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}+\frac{1}{2}-\frac{1}{2} \quad +\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}-\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$$

$$+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}$$

$$-\frac{1}{2}+\frac{1}{2}+\frac{1}{2} \quad -\frac{1}{2}+\frac{1}{2}-\frac{1}{2}$$

எனவே, CH_2-இன் *NMR* நிறநிரல் நான்கு வரிகளாகப் பிரியும். அவற்றின் செறிவு விகிதம் 1 : 3 : 3 : 1.

எனவே, *NMR* விவரங்கள் (*a*) ஒரு குறிப்பிட்ட வினைத் தொகுதி இருப்பது, (*b*) அத் தொகுதியில் உள்ள உட்கருக்களின் ஒப்பு எண்ணிக்கை, (*c*) வரிகளின் மடங்கு அதிகரிப்பினின்றும் இத் தொகுதிகளின் ஒப்பு இடங்கள் ஆகியவற்றைத் தருகின்றன. எனவே, மற்ற முறைகளில் இயலாத மூலக்கூறுகளின் அக அமைப்புப் பற்றிய நுணுக்கமான விளக்கங்களை *NMR* நமக்குத் தருகிறது.

12. எலக்ட்ரான் சுழற்சி உடனிசைவு
(Electron Spin Resonance)

12-1. அறிமுகம் (Introduction)

எலக்ட்ரான்கள் சுழற்சியுடையவை. அவற்றின் சுழற்சிக் கோண உந்த மதிப்புகள் $\pm \frac{1}{2}\left(\frac{h}{2\pi}\right)$ ஆகும். எனவே, இத்தகு சுழலும் மின்னேற்றத் துகள்கள் காந்த உந்தமுடையவை. பல மூலக்கூறுகளில் வழக்கமாக வெவ்வேறு எலக்ட்ரான் மண்டலங் களில் அமைந்த பற்பல எலக்ட்ரான்கள் உள்ளன. அனைத்து மண்டலங்களிலும் இணைந்த எலக்ட்ரான்கள் இருப்பின், எலக்ட் ரான் சுழற்சிகளின் தொகுபயன் பூஜ்யமாகும். சக்தி மட்டங்கள் பிளத்தல் என்பதற்கே இடமில்லை. ஆனால், ஒரு மூலக்கூறோ, அயனியோ இணையாத எலக்ட்ரான்களைக் கொண்டிருந்தால் (எடுத்துக்காட்டு: லேந்தனைடுகள், அணுக்கள் அல்லது தனி உறுப்புகள்), சுழற்சி பூஜ்யமாக இருக்காது. அத்தகைய அயனி அல்லது மூலக்கூறு, காந்தப் புலத்தில் வைக்கப்பட்டால், எலக்ட் ரானின் காந்த உந்தம், புலத்தின் காந்த உந்தம் ஆயவற்றிற் கிடையே இடையீடு நிகழும். சுழலும் உட்கருவிலுள்ளது போலவே, எலக்ட்ரான் சுழற்சிக் கோண உந்தமும் குவான்ட்டம் மதிப்புக் கொள்கிறது. இதன் விளைவாகக் கொடுக்கப்பட்ட புலத் திற்கு உட்படும்பொழுது, சக்தி வெவ்வேறு மட்டங்களில் பிளக் கப்படுகிறது. மதிப்புகள் $+\mu_{\varepsilon} H$, $-\mu_{\varepsilon} H$ ஆகும். இதில் μ_{ε} சுழலும் எலக்ட்ரானின் காந்த உந்தமாகும். இரு சக்தி மட்டங் களுக்கிடையிலுள்ள தூரம், அணுக்கரு மட்டங்களுக்கிடையி லுள்ளதைவிட அதிகமாகும். 3000 காஸ் உள்ள புலத்தை ஏற்படுத்தினால், சக்திமட்ட இடைவெளிக்கான அதிர்வெண்கள் நுண்அலைப் பகுதியில் இருக்கும். இங்ஙனம் எலக்ட்ரான் சுழற்சி உடனிசைவு நிரலை இப் பகுதியில் பெறலாம்.

12-2. பயன்கள் (Applications)

(1) ஓர் அணு அல்லது உறுப்பில் உள்ள இணையாத எலக்ட்ரான்கள் எண்ணிக்கை ESR நிறநிரலினின்றும் கிடைக்கும்.

(2) மடங்கு அதிகரிப்பு வரி அல்லது மீநுண் அமைப்பு (Hyperfine structure) ஒற்றைப்படை எலக்ட்ரான், மூலக்கூறின் காந்த அணுக்கரு ஆகியவற்றிற்கு இடையே உள்ள இடை யீட்டினால் ஏற்பட்டதாகும்.

இது கரிம மூலக்கூறுகளின் அமைப்பையும், அவற்றில் எலக்ட்ரான் பகிர்தலையும் காட்டுகிறது.

13. அலகு கனஅளவும், மோலார் கனஅளவும்

(Specific Volume and Molar Volume)

13-1. அறிமுகம் (Introduction)

ஒரு கிராம் எடையுள்ள ஒரு பொருளினால் ஏற்றுக்கொள்ளப் படக்கூடிய கனஅளவே (மி.லி.) அதன் அலகு கனஅளவு எனப்படும். ஒரு கிராம் மூலக்கூறு எடையுள்ள பொருளினால் ஏற்றுக்கொள்ளப்படக்கூடிய கனஅளவு (மி.லி.) மோலார் கன அளவு எனப்படும். எனவே, ஒரு பொருளினால் அடர்த்தி d-யும், மூலக்கூறு எடை M-ம் ஆயின், அதன் அலகு கனஅளவு $\frac{1}{d}$. மோலார் கனஅளவு $\frac{1}{d} \times M$ ஆகும். தி. வெ. அ.-வில் அனைத்து வாயுக்களின் மோலார் கனஅளவும் சுமார் 22,410 மி.லி. ஆகும். வாயுக்கள் அவொகேட்ரோவின் விதிக்கு முழுதும் கட்டுப்படுவதில்லை யாதலின், இம் மதிப்பினின்றும் சிறு வேறு பாடுகள் காணப்படுகின்றன.

மூலக்கூறு எடை கண்டு பிடிப்பதற்கான முறைகளை நாம் அறிவோம். ஒப்படர்த்தி கண்டறிவதற்கான முறைகளையும் நாம் அறிவோம். எனவே, மோலார் கனஅளவையும் நாம் கணக்கிட் டறிவது எளிது.

13-2. மோலார் கனஅளவும், வேதியிய அமைப்பும் (Molar volume and chemical constitution)

1842, 1855 ஆகிய ஆண்டுகளில் கோப் (Kopp) என்பவர் வாயு மண்டல அழுத்தத்தில், பல நீர்மங்களின் மோலார் கன அளவுகளை அவற்றின் கொதிநிலைகளில் அளந்தறிந்தார். இங்ஙனம், ஆல்கஹால் படிவரிசையிலுள்ள பல ஆல்கஹால் களுக்கு மோலார் கனஅளவை அறிந்ததில், அடுத்தடுத்த

இரண்டு ஆல்கஹால்களுக்கிடையில் உள்ள வேறுபாடு நிலையான மதிப்புடையதாக (16·2) இருக்கக் கண்டார். எனவே, இவ் வேறுபாடு ஒரு CH_2 தொகுதிக்குரியதாகும் எனக் காட்டினர். ஒவ்வோர் அணுவும், தொகுதியும் ஒரு குறிப்பிட்ட நிலைத்த மோலார் கனஅளவை உடையதாக இருக்கலாம் எனக் கூறினர். சேர்மம் உண்டாகும்போதும் அவற்றிற்குரிய மோலார் அல்லது அணுக் கனஅளவு மாறுவதில்லை. இதனை ஒரு விதி யாகவே அவர் கொடுத்தார். கோப் விதி கூறுவதாவது: ஒரு நீர்மத்தின் மோலார் கனஅளவு அதில் அடங்கியுள்ள அணுக் களின் அணுக் கனஅளவுகளின் கூட்டுத்தொகைக்குச் சம மாகும். கீழ்க்காணும் அட்டவணை இதனை எடுத்துக்காட்டும்.

ஆல்கஹாலின் வாய்பாடு	0°C அடர்த்தி D	இரு அடுத்தடுத்த சேர்மங்களுக் கிடையில் வேறுபாடு	மோலார் கன அளவு (M/D)	அடுத்தடுத்த சேர்மங்களுக் கிடையில் வேறுபாடு
CH_3OH	0·812	—	39·4	—
CH_3CH_2OH	0·806	—·006	57·1	17·7
$CH_3(CH_2)CH_2OH$	0·817	0·011	73·4	16·3
$CH_3(CH_2)_2CH_2OH$	0·823	0·006	89·9	16·5
$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	0·829	0·006	106·1	16·2
$CH_3(CH_2)_4CH_2OH$	0·833	0·004	122·5	16·4
$CH_3(CH_2)_5CH_2OH$	0·836	0·003	138·7	16·2
$CH_3(CH_2)_6CH_2OH$	0·839	0·003	154·9	16·2
$CH_3(CH_2)_7CH_2OH$	0·842	0·003	171·1	16·2

அட்டவணை 13-1.

பல்வேறு சேர்மங்களை அறிந்து கோப் ஓர் அணுவுக்கான அளவுப்பட்டியலைத் தயாரித்தார். ஆனால், (1906)-ல் லீபாஸ் (Le Bas) என்பவரால் இவற்றில் பல தவறுகள் எடுத்துக்காட்டப் பட்டன. அமைப்பு, வடிவ வேறுபாடுகள் மோலார் கனஅளவில் குறிப்பிடத்தக்க மாற்றங்களை உண்டாக்கும் என லீபாஸ் சுட்டிக்காட்டினர். எடுத்துக்காட்டுகள் ஆக்சிஜன் நைட்ரஜன் ஆகியவற்றிற்குக் கீழே கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அணு	அணுக்கன அளவு	அணு	அணுக்கன அளவு
கார்பன்	14·8	,, ஈரிணைய அமீன்களில்	12·0
ஹைட்ரஜன்	3·7		
குளோரின்	22·2	ஆக்சிஜன்(O″) (ஆல்டிஹைட்கள், கீட்டோன்கள் ஆகியவற்றில்)	7·4
ப்ரோமின்	27·0		
அயொடின்	37·0		
சல்ஃபர்	25·6	ஆக்சிஜன் (O′) மிதைல் எஸ்டர்களில்	9·1
பென்சீன் வளையம்	-15·0		
நைட்ரஜன்	15·6	உயர் எஸ்டர்களில்	11·0
,, ஓரிணைய அமீன்களில்	10·5	அமிலங்களில்	12·0

அட்டவணை 13-2.

இவ் விவரங்களினின்றும் எந்த ஒரு சேர்மத்துக்கும் (குறிப்பாகக் கரிமச் சேர்மத்துக்கு) மோலார் கனஅளவைக் கணக்கிடலாம். எடுத்துக்காட்டு: ஈதைல் அசெட்டேட்டுக்கு,

$$CH_3-\overset{\overset{\displaystyle O}{\|}}{C}-O-C_2H_5$$

$$4\,C = 14{\cdot}8 \times 4 = 59{\cdot}2$$
$$8\,H = 3{\cdot}7 \times 8 = 29{\cdot}6$$
$$O,\ C = \text{வில்} = 7{\cdot}4 \times 1 = 7{\cdot}4$$
$$O\ \text{எஸ்டர்களில்} = 11{\cdot}0 \times 1 = 11{\cdot}0$$
$$\text{மொத்தம்} = 107{\cdot}2$$

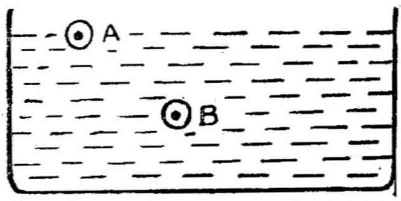
சோதனை மதிப்பு 106·4, கணக்கிட்ட மதிப்புடன் மிகவும் ஒத்துள்ளது. ஆயினும் பல சேர்மங்களுக்கு இத்தகைய ஒற்றுமை காணப்படுவதில்லை. இரண்டு ஐசோமர்களுக்கு ஒரே மதிப்பு எதிர்பார்க்கப்பட்டாலும், நடைமுறையில் அவ்வாறு காணப்படுவதில்லை. எனவே, சக்டன் (Sugdene) என்பவர் 1924-ல், பேரக்கார் எனும் பண்பைக் கொடுத்தார். இது மோலார் கனஅளவின் மற்றொரு வகையாகும். அதனைப் புறப் பரப்பு இழுவிசை எனும் பகுதியில் காண்போம்.

14. புறப்பரப்பு இழுவிசையும் பேரக்காரும்

(Surface Tension and Parachor)

14-1. அறிமுகம் (Introduction)

ஒரு நீர்மத்தின் மேற்பரப்பிலுள்ள *A* எனும் மூலக்கூறையும் அகத்திலுள்ள *B* எனும் மூலக்கூறையும் காண்போம்.



படம் 14-1.

மூலக்கூறு இடைக் கவர்ச்சியால், *B* அருகிலுள்ள மூலக்கூறுகளால் அனைத்துத் திசைகளிலும் சமமாக ஈர்க்கப்படுகிறது. ஆனால், *A* கீழ்நோக்கியும், பக்கவாட்டிலுமே ஈர்க்கப்படுகிறது. *B*-யின்மேல் செயல்படும் விசைகளின் தொகுபயன் பூஜ்யம். ஆனால் மாறாக *A* சமன்செய்யப்படாத உள்நோக்கிய செங்குத்தான இழுவிசையால் ஈர்க்கப்படுகிறது. மேற்பரப்பிலுள்ள மற்ற அனைத்து மூலக்கூறுகளுக்குமே இது பொருந்தும். எனவே, ஒரு நீர்மத்தின் மேற்பரப்பு, ஒரு சிறப்பு விசையின் இருப்பிடமாகிறது. இவ் விசையால் மேற்பரப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகள் பிணைக்கப்பட்டு/ஓர் இழுக்கப்பட்ட சவ்வுபோல் செயல்பட்டுக் கீழேயுள்ள மூலக்கூறுகளை அழுத்தத்திற்குள்ளாக்க முயல்கின்றன. அதனால் கனஅளவு கூடுமானவரை குறைகிறது. மேற்பரப்பின் அழுத்தத்திற்குக் காரணமான இவ் விசைக்குப் புறப்பரப்பு இழுவிசை என்று பெயர். இதனைப் பின்வருமாறு வரையறுக்கலாம் :

ஒரு நீர்மத்தின் மேற்பரப்பில் 1 செ.மீ. நீளமுள்ள (கற்பனை) கோட்டின்மேல் செயல்படும் விசைக்கு (டைனில்) மேற்பரப்பு இழுவிசை என்று பெயர்,

14-2. புறப்பரப்பு இழுவிசையை அளக்கும் முறைகள்: (Methods of determining surface tension)

(1) நுண் (தந்துகிக்) குழாய் உயர்வு முறை, (2) துளி எடை முறை, (3) வளைய முறை, (4) உச்சக் குமிழ் அழுத்த முறை ஆகியவற்றால் இதனை அளக்கலாம்.

14-3. பேரக்கார் (Parachor)

14-3·1. புறப்பரப்பு இழுவிசையும், வேதியிய அமைப்பும் (பேரக்கார்) (Surface tension and chemical constitution)

புறப்பரப்பு விசை, மேற்பரப்பிலுள்ள மூலக்கூறுகளின்மேல் செயல்படும் உள்நோக்கிய விசையாகும். எனவே, இது மூலக்கூறுகளின் அமைப்பைப் பற்றிய விவரங்களைத் தரும் என எதிர்பார்க்கலாம்.

1923-ல் மேக்ளியாட் (Macleod) சாதாரண நீர்மங்களுக்குப் புறப்பரப்பு ஈர்ப்பு விசைக்கும், அடர்த்திக்கும் உள்ள ஒரு பயனுடைய தொடர்பினைக் கண்டுபிடித்தார். அஃதாவது,

$$\frac{\nu^{\frac{1}{4}}}{D-d} = C$$

இதில், ν நீர்மத்தின் புறப்பரப்பு இழுவிசை

D நீர்மத்தின் அடர்த்தி | சோதனைக்குரிய வெப்ப
d ஆவியின் அடர்த்தி | நிலையில்.

C மேக்ளியாட் மாறிலி எனப்படும்.

மேக்ளியாடின் மாறிலி C இணக்கமடையாத மூலக்கூறுகளுக்குப் பல்வேறு வெப்பநிலைகளிலும் நிலையாக உள்ளது. ஆனால், ஆல்கஹால் போன்ற இணக்கமடைந்த (Associated) மூலக்கூறு நீர்மங்களுக்கு வெப்பநிலை உயர்வுடன் உயர்கிறது.

1924-ல் சக்டன் (Sugden) மேக்ளியாட் சமன்பாட்டின் இரு பக்கங்களையும் மூலக்கூறு எடை M-ஆல் பெருக்கி,

$$\frac{M\nu^{\frac{1}{4}}=}{D-a} = MC = P$$

எனும் சமன்பாட்டைக் கொடுத்தார்.

இதில், P-யும் ஒரு மாறிலி. ஏனெனில், M-ம் C-யும் மாறிலிகள். P-யிக்குப் ''பேரக்கார்'' என்று பெயர்.

சாதாரண வெப்பநிலையில் (நிலைமாறு வெப்பநிலையினின்றும் மிக மாறுபட்ட நிலையில்) நீர்மத்தின் அடர்த்தி D-யுடன் ஒப்பிட, ஆவியின் அடர்த்தி d தள்ளத்தக்கது. எனவே,

$$\frac{M\nu^{\frac{1}{4}}}{D} = P \text{ ஆகும்,}$$

இதில், $\frac{M}{D}$ என்பது நீர்மத்தின் மோலார் கனஅளவாகும்.

வெப்பநிலையைப் புறப்பரப்பு இழுவிசை 1 ஆகுமாறு மாற்றினால்,

$$P = \frac{M}{D} = M_V \text{ ஆகும்.}$$

ஆகவே, புறப்பரப்பு இழுவிசை 1 ஆகும்போது, உள்ள மோலார் கனஅளவே பேரக்கார் எனப்படும்.

இரு நீர்மங்களுக்குப் பேரக்கார்கள்.

$$P_1 = \frac{M_1\nu_1^{\frac{1}{4}}}{D_1} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \text{i}$$

$$P_2 = \frac{M_2\nu_2^{\frac{1}{4}}}{D_2} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad \text{ii}$$

ஆகும். $\frac{(i)}{(ii)} = \frac{P_1}{P_2} = \frac{M_1\nu_1^{\frac{1}{4}}D_2}{M_2\nu_2^{\frac{1}{4}}D_1}$ ஆகும்.

$\nu_1^{\frac{1}{4}} = \nu_2^{\frac{1}{4}}$ ஆயின் அல்லது இரண்டுமே தனித்தனியே 1-க்குச் சமமாயின்,

$\frac{P_1}{P_2} = \frac{M_1}{D_1} \Big/ \frac{M_2}{D_2} = \frac{M_{V_1}}{M_{V_2}}$ (M_{V_1}, M_{V_2} என்பவை மோலார் கனஅளவுகள்).

எனவே, இருநீர்மங்களின் பேரக்கார்களை ஒப்பிடுவதென்பது, சமப் புறப்பரப்பு இழுவிசையில் இரண்டின் மோலார் கனஅளவு களையும் ஒப்பிடுவதாகும்.

மோலார் கனஅளவு ஒரு கூட்டுத்தொகைசார் பண்பு என அறிவோம். எனவே, பேரக்காரும் கூட்டுத்தொகைசார் பண் பாகத்தான் இருத்தல் வேண்டும்.

(1) எனவே, ஒருபடி வரிசைச் சேர்மங்களில் அடுத்தடுத்து இரு சேர்மங்களுக்கிடையில் உள்ள பேரக்கார் வேறுபாடு மாறிலியாகும்.

(2) இரண்டு ஐசோமர்களின் பேரக்கார் மதிப்பும் ஒன்றேயாகும். இவ்விரண்டு உண்மைகளைக் கீழ்க் கண்ட அட்டவணைகள் விளக்குகின்றன.

ஐசோமரின் பெயர்	பேரக்கார் மதிப்பு (P)
அமைல் . . . பார்மேட்	293·6
ஈதைல் ப்யூடிரேட்	293·6
ப்யூட்டைல் அசெட்டேட்	295·0
ப்ரொபைல் ப்ரொப்பியொனேட்	295·0
ஆர்தோ சைலீன் (XYLENE)	283·3
மெட்டா சைலீன்	283·3
பேரா சைலீன்	283·3

அட்டவணை 14-1

ஹைட்ரோ கார்பன்கள்			எஸ்டர்கள்		
சேர்மத்தின் வாய்பாடு	பேரக்கார் மதிப்பு P	இரு அடுத்த சேர்மங்களுக் கிடையில் வேறுபாடு ΔP	சேர்மத்தின் வாய்பாடு	பேரக்கார் மதிப்பு P	இரு அடுத்த சேர்மங்களுக் கிடையில் வேறுபாடு ΔP
C_2H_6	110·5	—	$C_2H_4O_2$	138·1	—
C_3H_8	150·8	40·3	$C_3H_6O_2$	177·3	39·2
C_4H_{10}	190	39·2	$C_4H_8O_2$	216·1	38·8
C_6H_{14}	270·1	40·2×2	$C_6H_{12}O_2$	293·8	38·8×2
C_7H_{16}	309·3	39·2	$C_7H_{14}O_2$	332·3	38·5

அட்டவணை 14-2.

14-3·2. அணு, அமைப்பு ஆகியவற்றிற்குரிய பேரக்கார்கள் (Atomic and structural parachors)

இரண்டு அடுத்தடுத்த படிவரிசைச் சேர்மங்களுக்குரிய பேரக்கார் வேறுபாடு, சராசரி 39 ஆகும். நிறைவுற்ற ஹைட்ரோ கார்பன்களுக்கு (C_nH_{2n+2}), nCH_2 தொகுதிக்கும் உரிய பேரக்கார்களின் சராசரி வேறுபாடு 34·2 ஆகும். இஃது இரு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்குரியதாகும். எனவே, ஒரு ஹைட்ரஜன் அணுவுக்கு 17·1 ஆகும். எனவே, ஒரு கார்பன் அணுவுக்கு 39 − 34·2 = 4·8 ஆகும். இதையே கணித முறைப்படி பின் வருமாறு பெறலாம்.

CH_2 தொகுதியால் வழங்கப்படும் பேரக்கார் மதிப்பு 39. மோலார் பேரக்கார், அணுப் பேரக்கார்களின் கூட்டுத்தொகையாகும் எனக் கொண்டால், ஹைட்ரஜன் அணுவின் பேரக்கார்.

$$P_{C_nH_{2n+2}} = P_{CH_2} + 2P_{H_2} = 39{\cdot}0n + 2P_H.$$

ஒரு ஹைட்ரோ கார்பனின் பேரக்கார் மதிப்பைப் பதிலீடு செய்ததில் $2P_{H_2}$–க்கு உள்ள மதிப்புச் சுமார் 34·2.

எனவே, P_H–ன் மதிப்பு 17·1 ஆகும்.

$$P_C = P_{CH_2} = {}^2P_H = 39 - 34{\cdot}2 = 4{\cdot}8$$

இது போலவே பல்வேறு அணுக்களுக்கும் உரிய பேரக்கார் வேறுபாடுகளை நாம் பெறலாம்.

நிறைவுறுச் சேர்மங்களுக்கும், வளையச் சேர்மங்களுக்கும் கணக்கிடப்பட்ட பேரக்கார் மதிப்புகளையும், சோதனையில் கிடைத்த பேரக்கார் மதிப்புகளையும் ஒப்பிட்டுப் பார்த்ததில் இரு மதிப்புகளுக்கும் வேறுபாடு காணப்பட்டது.

எனவே, பேரக்கார் கூட்டுத்தொகைசார் பண்பு மட்டுமன்று, அமைப்புச்சார் பண்புமாகும் என்பது தெளிவு. எடுத்துக்காட்டாக, எதிலீனுக்குரிய சோதனை மதிப்பு 99·5. ஆனால், இரு CH_2 தொகுதிகளுக்குரிய மதிப்புச் சுமார் 78. வேறுபாடு 21·5. இங்ஙனம் பல்வேறு நிறைவுறுச் சேர்மங்களை ஆய்ந்ததில், ஓர் ஈரிணைப்புப் பேரக்காருக்கு வழங்கும் மதிப்பு 23·2 என அறியப் பட்டது. ஓர் ஒற்றைப் பிணைப்புக்குப் பூஜ்யம் எனக் கொள்ளப் பட்டது. மற்றப் பல பிணைப்புகள், பல வளையங்கள், பல அணுக்கள் ஆகியவற்றிற்குரிய மதிப்புகள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.

அணுவின் பெயர்	பேரக்கார் P
கார்பன்	4·8
ஹைட்ரஜன்	17·1
ஆக்சிஜன்	20·0
,, எஸ்டரில்	60·0
நைட்ரஜன்	12·5
குளோரின்	54·3
ப்ரோமின்	68·0
அயொடின்	91·0
ஃபாஸ்ஃபரஸ்	39·2
சல்ஃபர்	48·5

அட்டவணை 14-3.

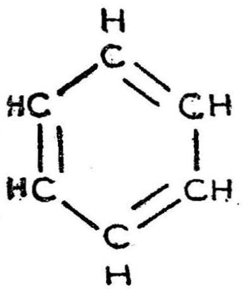
அமைப்பின் பெயர்	பேரக்கார் P
ஈரிணைப்பு	23·2
மூவிணைப்பு	46·6
ஈதல் பிணைப்பு (பாதி மின்முனைவுப் பிணைப்பு)	−1·6
மூவணு வளையம்	16·7
நான்கணு வளையம்	11·6
ஐந்தணு வளையம்	8·5
ஆறணு வளையம்	6·1
நேஃப்தலீன் வளையம்	12·2

அட்டவணை 14-4.

அணுக்கள், அமைப்புகள் ஆகியவற்றின் பேரக்கார் மதிப்புகளினின்றும் சேர்மங்களின் பேரக்கார் மதிப்புகளை எளிதில் கணக்கிடலாம். இம் மதிப்புகள் மூலக்கூறுகளின் வடிவமைப்புகளை அறிவதில் பயன்படுகின்றன. வேதியிய அமைப்புகளைப் பற்றிய சிக்கல்களைத் தீர்ப்பதில் பேரக்கார் மிகவும் பயன்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டுகள்

பென்சீனின் அமைப்பு: கெகுலேயினல் (Kekule) கொடுக்கப்பட்ட, பென்சீனுக்குரிய அமைப்பின் பேரக்கார் மதிப்புப் (கணிக்கப்பட்டது) பின்வருமாறு :



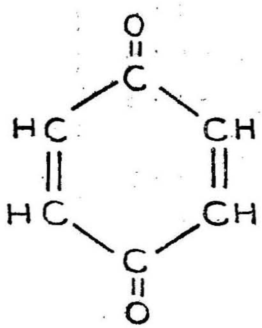
$$6C = 6 \times 4{\cdot}8 = 28{\cdot}8$$

$$6H = 6 \times 17{\cdot}1 = 102{\cdot}6$$

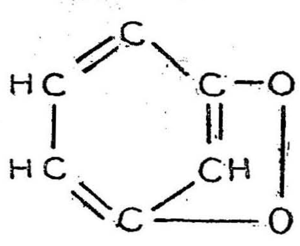
ஒரு ஆறணு வளையம்		6·1
3 ஈரிணைப்புகள்	3×23·2 =	69·6
மொத்தம்		207·1

சோதனை மதிப்பு 206·2. எனவே, கெகுலேயின் அமைப்பு உறுதியாகிறது.

குவினோனின் அமைப்பு : குவினோனுக்கு (Quinone) இரண்டு அமைப்புகள் கொடுக்கப்பட்டன. அவையாவன :



I



II

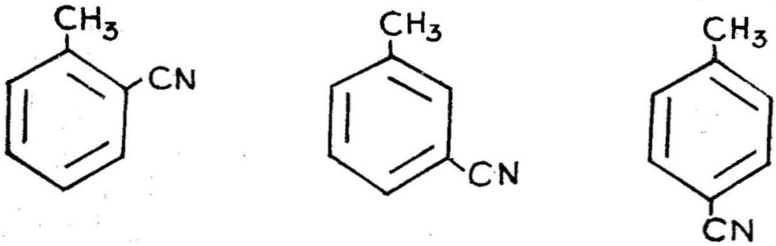
I-க்குப் பேரக்கார் மதிப்பு		
6 C	= 6 × 4·8	= 28·8
4 H	= 4 × 17·1	= 68·4
2 O	= 2 × 20·0	= 40·0
4 ஈரிணைப்புகள்	= 4 × 23·2	= 92·8
1 ஆறணு வளையம்	= 1 × 6·1	= 6·1
மொத்தம்	=	236·1

II-க்குப் பேரக்கார் மதிப்பு		
6 C	= 6 × 4·8	= 28·8
4 H	= 4 × 17·1	= 68·4
2 O	= 2 × 20	= 40·0
3 ஈரிணைப்புகள்	= 3 × 23·2	= 69·6
2 ஆறணுவளையங்கள்	2 = 6·1	= 12·2
மொத்தம்	=	219·0

சோதனை மதிப்பு 236·8. எனவே, அமைப்பு I–தான் ஏற்றுக் கொள்ளப்பட்டது.

டொலுவோ நைட்ரைலின் ஐசோமர்கள்

டொலுவோ நைட்ரைல் $CH_3C_6H_4CN$



o- m- p-

எனும் சேர்மத்துக்குக் கணக்கிட்டுக் கிடைத்த மதிப்பு 292·9 ஆகும். இதன் மூன்று ஐசோமர்களின் மதிப்புகளும் ஒத்துள்ளன.

$$o = 290{\cdot}6$$
$$m = 295{\cdot}6$$
$$p = 294{\cdot}4$$

நைட்ரோ பென்சீனின் அமைப்பு

நைட்ரோ பென்சீனுக்கு



I II

ஆகிய இரண்டு அமைப்புகள் கொடுக்கப்பட்டன,

I–க்குக் கணிக்கப்பட்ட மதிப்பு = 288·9

II–க்குக் கணிக்கப்பட்ட மதிப்பு = 264·1

சோதனை மதிப்பு 264·5. எனவே, அமைப்பு II–தான் சரியானது.

பென்சிலின் (Benzil) அமைப்பு

கொடுக்கப்பட்ட அமைப்புகள்



I II

P கணக்கிடப்பட்டது = 476·0 P = 464·4

சோதனை மதிப்பு = 480. எனவே அமைப்பு I–தான் சரி.

இணைதிறன்களைத் தீர்மானித்தல் : நைட்ரஜன், சல்ஃபர், ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஆகியவற்றின் சேர்மங்களில் இணைதிறன்களைப் பற்றிய விவரங்களைப் பெறப் பேரக்கார் துணைபுரிகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

நைட்ரோ தொகுதி : நைட்ரோ தொகுதியில் அணுக்கள் நான்கு விதமாக இணைந்திருக்கலாம். எனவே, கணக்கிடப்பட்ட பேரக்கார் மதிப்புகளும் வெவ்வேறுகும். அவையாவன :



அமைப்பு	I	II	III	IV
பேரக்கார் (சக்டன்)	69·2	98·9	74·1	49·3

பல்வேறு நைட்ரோ சேர்மங்களை ஆய்ந்ததில், நைட்ரோ தொகுதியின் பேரக்கார் மதிப்பு 73·0 எனச் சோதனை மூலம் கண்டறியப்பட்டது. எனவே, அமைப்பு III தான் சரியானது.

ஐசோசயனைடு (Iso–cyanide) தொகுதி : இத் தொகுதிக்கு இரண்டு அமைப்புகள் கொடுக்கலாம்.

I

$-N=C$

40·5

N	= 12·5
C	= 4·8
ஈரிணைப்பு	= 23·2
மொத்தம்	= 40·5

II

$-\overset{+}{N}=\overset{-}{C}$ $\rightarrow$ 6·23

N	= 12·5
C	= 4·8
மூவிணைப்பு	= 46·6
பகுதி மின் முனை இணைப்பு	= 1·6
மொத்தம்	= 62·3

சோதனை மதிப்பு 65. எனவே, அமைப்பு II தான் மிகுதியும் உள்ளது என்பது தெளிவு. இராமன் நிரல், இருமின்முனை திருப்புத் திறன் ஆகியவற்றினின்றும் கிடைத்த விவரங்களும் இதனையே உறுதிப்படுத்துகின்றன.

கார்பன் மோனக்சைடு

இதற்குக் கொடுக்கப்பட்ட இரண்டு அமைப்புகள்

	I	II
	C = O	C = O (←)
பேரக்கார்	48·0	69·8

சோதனை மதிப்பு 61·6. எனவே, அமைப்பு II தான் சரியானது. இருமுனை திருப்புத்திறன் விவரங்களும் இதனை உறுதிப்படுத்துகின்றன. 69·8, 61·6 ஆகியவற்றிற்கு இடையிலுள்ள மிகுந்த வேறுபாடு, உடனிசைவால் (Resonance) உண்டானது.

ஒற்றை எலக்ட்ரான் பிணைப்பு

ஆறு எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட ஒரு மூவிணைப்பின் (Triple bond) பேரக்கார் மதிப்பு } = 46·6

நான்கு எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட ஈரிணைப்பின் (Double bond) பேரக்கார் மதிப்பு } = 23·2

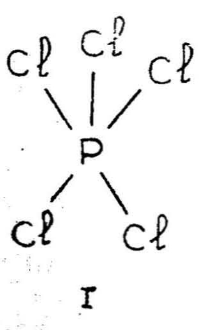
இரண்டு எலக்ட்ரான்களைக் கொண்ட ஒற்றைப் பிணைப்பின் (Single bond) பேரக்கார் மதிப்பு } = 0·0

எனவே, ஓர் எலக்ட்ரானைக் கொண்ட ஒற்றைப் பிணைப்புக்குரிய பேரக்கார் மதிப்பு 11·6 ஆகும்.

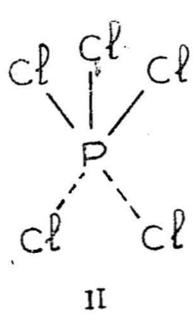
ஒற்றைப் பிணைப்புக்கான சான்று பேரக்கார் கொள்கையினின்றும் பெறப்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டு

ஃபாஸ்ஃபரஸ் ஐங்குளோரைடுக்கு இரண்டு அமைப்புகள் கொடுக்கப்படலாம்.



I



II

பேரக்கார் மதிப்பு = 316·9 பேரக்கார் மதிப்பு = 284

சோதனை மதிப்பு = 282·5. எனவே, PCl_5-ல் ஒற்றை எலக்ட்ரான் பிணைப்புகள் இருப்பது உறுதி.

சல்ஃபர் அறுஃபுளூரைடு (SF_6)

அனைத்துப் பிணைப்புகளும் சமவலுப் பங்கீட்டுப் பிணைப்புகளாயின் கணிக்கப்பட்ட பேரக்கார் மதிப்பு 198·2 ஆகும். ஆனால், சோதனை மதிப்பு 144 தான். நான்கு ஒற்றை எலக்ட்ரான் பிணைப்புகள் இருப்பதாகக் கொண்டால் இதனை விளக்கலாம்.

$$198{\cdot}2 - 46{\cdot}4 = 151{\cdot}8.$$

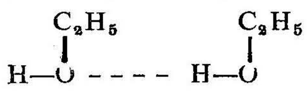
இதுபோலவே உலோகக் கொடுக்கிணைப்புச் (Chelate) சேர்மங்களின் அமைப்புகளும் விளக்கப்பட்டுள்ளன.

14-4. பேரக்காரும் மூலக்கூறு இணக்கமும் (Parachor and molecular association)

நீர், ஈதைல் ஆல்கஹால் போன்ற நீர்மங்கள், நீர்மநிலையில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பினால் மூலக்கூறு இணக்கத்துக்கு (Malecular association) உள்ளாகின்றன. இத்தகைய சேர்மங்களுக்குப் பேரக்காரின் சோதனை மதிப்புக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பைவிடக் குறைவாக உள்ளது. குறைந்த வெப்பநிலைகளில் மூலக்கூறு இணக்கத்துக்கு வாய்ப்பு அதிகமாதலின், இம் மதிப்பு வேறுபாடு அதிகமாகும். எடுத்துக்காட்டாக, ஈதைல் ஆல்கஹாலுக்குக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பு 132·2.

சோதனை மதிப்பு	30°C	125·4	ஆகும்.
	20°C	126·9	
	200°C	131·0	

சிட்ஜ்விக்கின் (Sidgewick) கருத்துப்படி இதனை விளக்கலாம். பிணைப்பு அதிகரித்தால் பேரக்கார் மதிப்புக் குறையும். ஈதைல் ஆல்கஹாலில் இரண்டு மூலக்கூறுகள்



என இணைகின்றன.

மூலக்கூறு இணக்கத்தினால், ஆக்சிஜன், ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்கிடையில் பங்கீட்டுப் பிணைப்புகள் உண்டாகின்றன எனச் சிட்ஜ்விக் கூறினார். எனவே, ஹைட்ரஜனின் பிணைப்பு ஒன்றிலிருந்து இரண்டாக உயர்கிறது. ஓர் ஈதைல் பிணைப்புக்குப் (அல்லது பாதி மின்முனைப் பிணைப்புக்கு) பேரக்கார் — 1·6. ஒரு சகவலுப் பிணைப்புக்கு —12·8. எனவே, இரண்டு ஈதைல் ஆல்கஹால் மூலக்கூறுகளுக்குப் பேரக்கார் குறைதல் $= 12{\cdot}8 + 1{\cdot}6 = 14{\cdot}4$ ஆகும். ஆகவே ஒரு மூலக்கூறுக்கு $\frac{14{\cdot}4}{2} = 7{\cdot}2$ ஆகும்.

மூன்று மூலக்கூறுகளுக்கிடையில் இணக்கம் நிகழ்ந்தால் இரு ஹைட்ரஜன் பிணைப்புகள் உண்டாகின்றன. எனவே, மொத்தப் பேரக்கார் குறைவு $14{\cdot}4 \times 2 = 28{\cdot}8$. ஒவ்வொரு மூலக் கூறுக்கும் உரிய குறை $\frac{28{\cdot}8}{3} = 9{\cdot}6$ ஆகும். $-30°C$-ல் ஈதைல் ஆல்கஹாலுக்குச் சோதனை மதிப்பு 125·4. கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பினின்றும் இது 6·8 அலகுகள் குறைவு. எனவே, $-30°C$-ல் ஈதைல் ஆல்கஹால் பெருமளவும் இரு மூலக்கூறு இணைகளாகவே (இருபடி) உள்ளது. வெப்பநிலை உயர உயர மூலக்கூறு இணக்க எண்ணும், பேரக்கார் மதிப்பு வேறுபாடும் குறைகின்றன.

இதுவரை நாம் கண்டறிந்த அணுக்களின் பேரக்கார் மதிப்புகள் அவற்றின் சாதாரண இணைதிறனில் ஆகும். இணை திறன் ஒன்று அதிகரித்தால் பேரக்கார் மதிப்புச் சுமார் 13 அலகுகள் குறையும். அதிக அணுஎண் உள்ள தனிமங்களுக்கு இம் மதிப்புக் குறைவதும் குறைவாகவே அமையும்.

எடுத்துக்காட்டு

$$Se, Te = 11, \quad I = 8{\cdot}6, \quad S = 13.$$

இதனைப் பெறும் விதம்: SF_6-க்குரிய மதிப்பு 198·5 ஆனால் சோதனை மதிப்பு 146·5. எனவே, 4 இணைதிறன் உயர்வுக்குரிய குறைவு $(198{\cdot}5 - 146{\cdot}5) = 52$. எனவே, 1-க்கு 13.

14-5. பேரக்காரின் குறைபாடுகள்

இதுவரை பேரக்காரின் பயன்களைக் கண்டோம். இப்போது அதன் குறைகளைக் காண்போம்.

கரிம அசைடுகள் (Organic azides), அலிஃபேட்டிக் டையசோ சேர்மங்கள் ஆகியவற்றிற்கு வளைய அமைப்புகள் இருக்கலாம் எனப் பேரக்கார் மதிப்புகள் காட்டுகின்றன. ஆனால், எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதல் போன்ற ஆய்வுகள், இவற்றிற்கு நேர்க் கோட்டு அமைப்பைக் காட்டுகின்றன. எனவே, பேரக்கார் இது போன்ற தவறான விவரத்தையும் சில வேளைகளில் தரக்கூடும். (இது ரெசொனென்ஸைக் கருத்தில் கொள்ளாததால் ஏற்பட்ட தவறாகவும் இருக்கலாம்).

பல கரிம-உலோகச் சேர்மங்களில் பேரக்காரின் கூட்டுத் தொகைசார் தன்மை பொருந்துவதில்லை. இவை போன்றவை பேரக்காரின் சில குறைபாடுகளாகும்.

14-6. ரிஃப்ரேக்கார் (Refrachor)

பேரக்காரையும், ஒளி முறிவு எண்ணையும் (Refractive Index) இணைத்து, ஜோஷி, டூலி (Joshi and Tuli) ஆகியோர் ரிஃப்ரேக்கார் எனும் மாறிலியைக் கொடுத்தனர். இதனை $[F]$ எனக் குறித்தனர். $[F] = -P \log [nD^{20} - 1]$

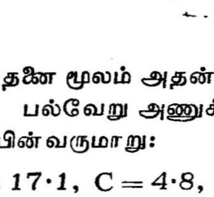
பேரக்காருக்குரிய பயன்கள் மட்டுமன்றி, மேலும் சில பயன்கள் இதற்கு உள.

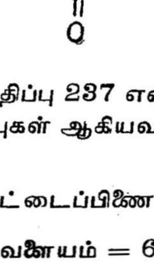
(1) கீட்டோ-ஈனுல் இயங்கு சமநிலைக் கலவையின் சதவிகித இயைபை அறிய, இது பயன்படுகிறது. கீட்டோ, ஈனுல் அமைப்புகளில் ரிஃப்ரேக்கார் வேறுபாடு 12·4 அலகுகள். பேரக்கார் வேறுபாடு 1·4. மோலார் ஒளி முறிவு எண் வேறுபாடு 1·08. இதனின்றும் சதவிகித இயைபை அறியலாம்.

(2) நிலையாக இணைந்த ஹாலஜன் அணுக்களையும், கிளர்வுற்று எளிதில் வினைபுரியும் ஹாலஜன் அணுக்களையும் வேறுபடுத்தி அறியவும் இஃது உதவுகிறது.

(3) கட்டமைப்பு மாற்றுகளை அறிவதிலும் ரிஃப்ரேக்கார் பயன்படுகிறது.

குவினோனுக்குப் பின்வரும் அமைப்புகள் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன.





சோதனை மூலம் அதன் பேரக்கார் மதிப்பு 237 என அறியப்பட்டது. பல்வேறு அணுக்கள், பிணைப்புகள் ஆகியவற்றிற்குரிய மதிப்புப் பின்வருமாறு:

H = 17·1, C = 4·8, O = 20, இரட்டைப்பிணைப்பு = 2·3,

ஆறு கார்பன் அணுக்களைக் கொண்ட வளையம் = 6·1

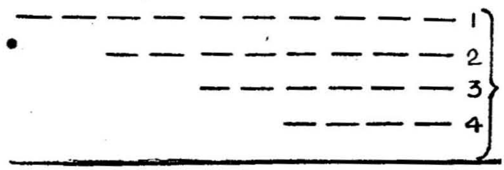
மேற்கண்ட அமைப்புகளில் எதனையும் ஏற்றுக் கொள்ளலாம்.

15. பாகுத்தன்மை

(Viscosity)

15-1. அறிமுகம் (Introduction)

வழிந்தோடுதல் நீர்மங்களுக்கே உரிய ஒரு பண்பாகும். சில நீர்மங்கள் எளிதில் வழிந்தோடுகின்றன. சில மெதுவாகவே ஓடுகின்றன. எடுத்துக்காட்டாக ஒரு கண்ணுடித் தகட்டின் மேல் ஈதரையும், கிளிசராலையும் ஓடவிட்டால் ஈதர் கிளிசா ராலைவிட வேகமாக ஓடும். எனவே, ஓடும் வேகம் நீர்மத்தின் பண்பையும், அதனை ஓடச் செய்யும் விசையையும் பொறுத்தது. ஒரு கண்ணுடித் தகட்டின்மேல் வழிந்தோடும் ஒரு நீர்மத்தை ஆய்வோம். நீர்மம் பல மூலக்கூறு தளங்களை உடையது. இத் தளங்கள் ஒன்றின்மேல் ஒன்ருக அமைந்துள்ளன.



படம் 15.1.

கண்ணுடித் தகட்டை ஒட்டியுள்ள அடுக்கு (தளம் — Layer) நிலையாக உள்ளது. அதன் மேலுள்ள தளம் மெதுவாக நகர்கிறது. அதன் மேலுள்ள மூன்ருவது தளம் மேலும் வேகமாக ஓடுகிறது. எல்லாவற்றிற்கும் மேலேயுள்ள நான்காவது தளம் அனைத்தினும் வேகமுடையது. நீர்மம் நகரும் திசையில் வெவ்வேறு அடுக்குகள் ஒன்றினென்று மாறுபட்ட வேகத்துடன் ஓடுகின்றன. ஒவ்வொரு தளத்தையும், மற்றத் தளம் மெதுவாக நகருமாறு ஓர் உராய்வைக் கொடுக்கிறது. இத்தகைய அக உராய்வு விசைக்குப் பாகுநிலைத் தன்மை என்று பெயர். நீர்மத்தின் ஓட்டம் நிலையான வேகத்தைப் பெறும்போது இரண்டு தளங்களுக்கிடையில் சீரான திசை வேக வேறுபாடு இருக்கும். இத்தகைய நிலையை நிலைக்கச் செய்வது ஓர் அலகுப் பரப்பில் செயல்படத் தேவையான விசை, இவ் வடுக்குகளின் திசை வேக வேறுபாட்டுக்கு நேர்விகிதத்தில்

இருக்கும். அவற்றிற்கிடையேயுள்ள தூரத்துக்கு எதிர்விகிதத்தில் இருக்கும். அஃதாவது,

$$\text{விசை } F \propto \frac{v}{x} \text{ அல்லது } F = \eta \frac{v}{x}$$

இதில் η என்பது பாகுநிலை $\frac{\text{குணகம்}}{\text{எண்}}$ (Co-efficient of viscosity) எனப்படும். η கிரேக்க எழுத்து ஈட்டா [Eta]. இதனை ஒரு சென்டிமீட்டர் தூரத்தால் பிரிக்கப்பட்ட இரண்டு தளங்களுக்கிடையில், ஓர் அலகு திசைவேக வேறுபாட்டை உண்டாக்கத் தேவையான, ஒரு ச.செ.மீ. பரப்பின்மேல் செயல்படும் விசை என வரையறுக்கலாம். இதனை டைன்ஸ்/ச.செ.மீ. எனும் அலகில் கொடுக்கிறோம்.

இதன் தலைகீழுக்கு ஓடும் தன்மைக் குணகம் (Fluidity) என்று பெயர்.

$$\text{அஃதாவது, ஓடும் தன்மை} = \frac{1}{\eta}$$

$$\phi = \frac{1}{\eta}$$

15-2. பாகுநிலைக் குணகத்தை அளத்தல் (Determination of coefficient of viscosity)

இதனை ஆஸ்ட்வால்டு (Ostwald) பாகுநிலை மானியால் அளக்கலாம். அனைத்து நீர்மங்களின் பாகுநிலை எண்ணையும், நீருடன் ஒப்பிட்டே கொடுக்கிறோம். அதன் தனித்த பாகுநிலை எண் வேண்டுமானால், நீரில் பாகுநிலை எண்ணைப் பயன்படுத்தி அறியலாம்.

15-3. பாகுத்தன்மையும், வேதியிய அமைப்பும் (Viscosity and chemical constitution)

இரு நீர்ம மூலக்கூறு தளங்கள் ஒன்றின்மேல் ஒன்று நகரும் போது உண்டாகும், தடையைப் பொறுத்தே பாகுத்தன்மை அமைகிறது. மூலக்கூறுகளுக் கிடையில் உள்ள வான் டெர் வால்சின் விசை போன்றவற்றாலேயே இது நிகழ்கிறது. வான் டெர் வால்ஸ் விசைகள், மூலக்கூறுகளின் பருமன், உருவம் ஆகியவற்றைப் பொறுத்தவை. எனவே, பாகுநிலைக்கும், அமைப்புக்கும் இடையில் ஒரு தொடர்பை எதிர்பார்ப்பது இயல்பே. பாகுநிலைக் குணகம், பகுதி கூட்டுத் தொகைசார் பண்பும், பகுதி அமைப்புச்சார் பண்புமாகும். பின்வரும் சில தொடர்புகள் காணப்பட்டுள்ளன.

(1) ஒருபடி வரிசைச் சேர்மங்களில், பாகுநிலை மூலக்கூறு எடையுடன் அதிகரிக்கிறது. அடுத்தடுத்த இரு சேர்மங்களுக்கிடையில் பாகுநிலை எண் வேறுபாடு நிலையானது. இவ் வேறுபாடு CH_2-வுக்குரியது.

(2) *n*-ஐசோமர்களின் பாகுத்தன்மை, கிளைச் சங்கிலி கொண்ட ஐசோமர்களின் பாகுத்தன்மையைவிட அதிகம்.

(3) மாறுபக்க ஐசோமரின் (Trans isomer) பாகுத் தன்மை, ஒரு பக்க ஐசோமரின் (Cis isomer) பாகுத் தன்மையை விட அதிகம்.

(4) மோலார் கனஅளவுக்கும், பாகுத் தன்மைக்கும் இடையே ஒரு தொடர்பை 1909-ல் டன்ஸ்டன் (Dunstan) கண்டு பிடித்தார். அஃதாவது

$$\frac{\rho}{M} \times \eta \times 10^6 = 40 \text{ முதல் } 60 \text{ வரை.}$$

இதில் ρ நீர்மத்தின் அடர்த்தி. *M* மூலக்கூறு எடை. பென்சீன் அசெட்டோன் போன்ற மூலக்கூறு இணைக்கமற்ற பொருள்களுக்குத்தான் இது பொருந்தும். இணைக்கமுடைய மூலக்கூறுகளுக்கு மதிப்பு மிக அதிகமாகும், பென்சீனுக்கு மதிப்பு 73 எனினும், இஃது இணைக்கமற்றது எனக் கொள்ளலாம். அசெட்டோனுக்கு 43. எனவே, நிச்சயம் இணைக்கமற்றது. நீருக்கு இதன் மதிப்பு 559. எனவே, நீர் மிக அதிகமான மூலக்கூறு இணைக்கமுடைய ஒரு நீர்மம் என்பது தெளிவு.

$\frac{M}{\rho}$ மோலார் கனஅளவைக் குறிக்கிறது. $\left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}}$ ஒரு கிராம் மூலக்கூறு நீர்மம் பரவியுள்ள பரப்பைக் குறிக்கிறது. அதுவே மோலார் பரப்பாகும். மோலார் பரப்பு, பாகுநிலைக் குணகம் ஆகியவற்றின் பெருக்குத் தொகை, மோலார் பாகுநிலைக் குணகம் எனப்படும். அஃதாவது மோலார் பாகுநிலைக் குணகம் = மோலார் பரப்பு × பாகுநிலைக் குணகம்

$$= \left(\frac{M}{\rho}\right)^{\frac{2}{3}} \times \eta$$

தோர்ப்பும் (Thorpe), ரோட்ஜரும் (Rodger) 1894-ல் மோலார் பாகுநிலைக் குணகம் ஒரு கூட்டுத்தொகைசார் பண்பு எனக் கண்டனர்.

அணு மற்றும் அமைப்புகளுக்குரிய பாகுநிலைக் குணகங்கள்	
அணு	பாகுநிலைக்குணகம் (மில்லி பாய்சுகள்)
ஹைட்ரஜன்	80
கரி	98
குளோரின்	284
ஆக்சிஜன் (OH –ல்)	196
ஆக்சிஜன் (>C=O–ல்)	248
ஈரிணைப்பு	113

அட்டவணை 15–1.

15-4. பயன்கள் (Applications)

அட்டவணையிலுள்ள மாறிலிகளினின்றும் அமைப்புத் தெரிந்த ஒரு சேர்மத்துக்கு, மோலார் பாகுநிலைக் குணகத்தைக் கணக்கிடலாம். சோதனை மதிப்பு இத்துடன் ஒத்திருந்தால் அமைப்புச் சரியானது என உறுதிப்படுத்தலாம். எடுத்துக்காட்டாக, புரொப்பியோனிக் அமிலத்தை எடுத்துக்கொள்வோம். இதன் அமைப்பை,

$$CH_3—CH_2—\overset{\overset{O}{\|}}{C}—OH$$

என எழுதலாம்.

அட்டவணையின்றும் மோலார் பாகுநிலைக் குணகத்தைக் கணக்கிடலாம்.

$$\begin{aligned} 6\,H.\quad 6 \times 80 &= 480 \\ O\,(CO\text{-வில்}) &= 248 \\ O\,(OH\text{-இல்}) &= 196 \\ 3\,C\,(3 \times -98) &= -294 \\ \hline \text{மொத்தம்} &= 630 \end{aligned}$$

சோதனை மதிப்பும் 630 தான். எனவே, அமைப்புச் சரியானதே.

பென்சீன் கரைப்பானில் பலபடி கரைந்துள்ளபோது, கரைசலின் பாகுநிலை, கரைப்பானின் பாகுநிலையைவிட அதிக மாகும். ஸ்டாடின்ஜர் (Staudinger) 1938-ல் பின்வரும் சமன் பாட்டைக் கொடுத்தார்,

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = kcn$$

இதில், η = கரைசலின் பாகுநிலைக் குணகம்

η_0 = கரைப்பானின் பாகுநிலைக் குணகம்.

k = ஒரு மாறிலி

c = ஒருபடியின் செறிவு

n = பலபடியில் இணைந்துள்ள ஒருபடிகளின் எண்ணிக்கை..

15-5. ரியோகார் (Rheochor)

நியூட்டன் ஃபிரண்ட் (Newton Friend) என்பவர் மோலார் கனஅளவைப் பாகுநிலைக் குணகத்தின் $\frac{1}{8}$ படியால் பெருக்க, ஒரு மாறிலி கிடைக்கும். இதற்கு ரியோகார் என்று பெயர். அஃதாவது,

$$R = \frac{M}{\rho} \times \eta^{\frac{1}{8}}$$

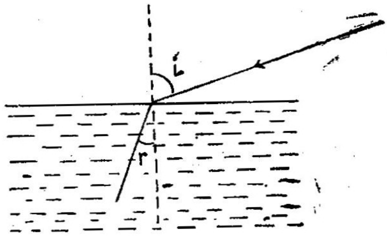
எனவே, பாகுநிலைக் குணகம் 1 ஆக இருக்கும் வெப்பநிலையில், நீர்மத்தின் மோலார் கனஅளவே ரியோகார் எனப்படும். இதுவும் கூட்டுத்தொகை, அமைப்பு ஆகியவை சார் பண்பாகும். ஆனால் இஃது அமைப்புகளைத் தீர்மானிப்பதில் குறிப்பிடத் தக்க அளவு பயன்படுவதில்லை.

16 மோலார் ஒளிவிலகல்

(Molar Refraction)

16-1. ஒளிவிலகல் எண் (Reractive index)

ஓர் ஒளிக்கதிர் காற்றினின்றும் அடர்த்தி மிகுந்த ஊடகத்தினுள் புகும்போது, அது புகும் திசையிலிருந்து விலகுகிறது. கதிர் ஊடகத்தில் புகும் புள்ளியில் ஊடகத்துக்குச் செங்குத்துக் கோடு வரைந்தால் விலக்கம் செங்குத்துக் கோட்டை நோக்கி



படம் 16-1

இருக்கும். புகு கோணத்தின் சைனுக்கும் (sin i) விலக்கல்கோணத்தின் சைனுக்கும் (sin r) இடையிலுள்ள விகிதம் ஒரு மாறிலியாகும். இதன் மதிப்பு நீர்மத்திற்கே உரிய பண்பாகும் (ஸ்நெல் விதி — Snell's law). இம்மாறு விகிதம் n ஒளிவிலகல் எண் எனப்படும். அதனை

$$n = \frac{\sin i}{\sin r}$$ என எழுதலாம்.

ஒளிஅலைக் கொள்கையின்படி, புகு கோணத்தின் சைன், விலகு கோணத்தின் சைன் ஆகியவற்றின் விகிதம், அவ் விரண்டு ஊடகங்களில் ஒளியின் திசைவேகங்களின் விகித்ததிற்குச் சமம்.

அஃதாவது, $$n = \frac{\sin i}{\sin r} = \frac{\text{காற்றில் திசை வேகம்}}{\text{நீர்மத்தில் திசை வேகம்}}.$$

ஒளி விலகல் விதியினின்றும், அடர்த்தி குறைந்த ஊடகத்தினின்றும், அடர்த்தி அதிகமான ஊடகத்திற்குள் ஒளி பாயும் போது,

$$\frac{\sin i}{\sin r} = \frac{n_2}{n_1}$$ என அறியலாம்.

இவற்றில் n_1, அடர்த்தி குறைஊடகத்தின் ஒளிவிலகல் எண்.

n_2, அடர்த்தி மிகுஊடகத்தின் ஒளிவிலகல் எண்.

புகுகோணம் 90°-க்குமேல் இருக்க முடியாது. அது 90° ஆயின்

$\sin r = \frac{n_1}{n_2}$ எனப் பெறலாம். ஏனெனில் $\sin 90° = 1$.

16-2. ஒளி விலகல் எண்ணை அளத்தல் (Determination of refractive index)

விரைவாக ஒளிவிலகல் எண்ணை அளப்பதற்காகப் பல ஒளி விலகல் அளவுமானிகள் உள்ளன. அவற்றில் பல்ஃப்ரிக் (Pulfrich), அப்பே (Abbe) அளவு மானிகள் போன்றவை சில.

16-3. ஒளிவிலகல் எண்ணும்-வேதியிய அமைப்பும் (Refractive index and chemical constitution)

ஒரு நீர்மத்தின் ஒளிவிலகல் எண், ஒளியின் அலை நீளத்தைப் பொறுத்தும், வெப்ப நிலையைப் பொறுத்தும் மாறுபடும். எனவே, இது பல நீர்மங்களின் ஒளி விலக்கத் திறனை ஒப்பிடத்தகுந்ததென்றும், அவற்றின் அமைப்பைப் பொறுத்ததென்றும் கொள்ள இயலாது. வெப்பநிலையின் விளைவை ஈடு செய்வதற்கு லோரன்ஸ் (Lorenz), லோரன்ட்ஸ் (Lorentz) ஆகிய இருவர் 1880-ல், கொள்கை அடிப்படையில் ஒரு சமன்பாட்டைக் கொடுத்தனர். அஃதாவது,

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \qquad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \qquad (1)$$

இதில், n, ஒளிவிலகல் எண்

ρ, அடர்த்தி

R, ஒரு மாறிலி

இஃது அலகு ஒளிவிலக்கம் (Specific refraction or refractivity) எனப்படும். பல்வேறு ஊடகங்களின் (நீர்மங்களின்) ஒளி விலக்கத்திறனை ஒப்பிடுவதற்கு, அவற்றின் அலகு ஒளிவிலக் கத்தை மூலக்கூறு எடையால் பெருக்கி, மோலார் ஒளி விலக்கம் (Molecular refraction or Molecular refractivity) எனும் பண்பு கொடுக்கப்பட்டது. அஃதாவது,

$$R_M = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho} \quad \dots \dots \dots \quad (2)$$

இதில் M மூலக்கூறு எடை. R_M மோலார் ஒளி விலக்கம். இதன் மதிப்பு ஒரு மாறிலி. இது நீர்மத்துக்கே உரிய மதிப்புடைய தாகும். வெப்பநிலையுடன் மாறுவதில்லை.

மோலார் ஒளிவிலக்கம், ஒரு பகுதி கூட்டுத் தொகைசார் பண்பும், மறுபகுதி அமைப்புச்சார் பண்புமாகும். ஒரு படிவரிசை யில் அடுத்தடுத்த சேர்மங்களின் மோலார் ஒளி விலக்கத்தை அளந்தால், அவற்றிற்கிடையில் உள்ள வேறுபாடு நிலையானது. CH_2-வுக்குரியது. Na-D வரியுடன் அதன் மதிப்பு 4·618 ஆகும், ஹெக்சேனுக்குரிய (C_6H_{14}) சோதனை மோலார் ஒளிவிலக்கத் தினின்றும், 6 CH_2 தொகுதிகளுக்குரிய (6 × 4·618)-ஐக் கழித்தால் இரண்டு ஹைட்ரஜன் அணுக்களுக்குரிய ஒளிவிலக்கம் கிடைக்கும். இதனின்றும் ஓர் அணுவுக்குரிய ᵿ மதிப்பைப் பெறலாம்.

ஆல்கஹாலின் வாய்பாடு	D- வரிக்குரிய R_M	இரு அடுத்தடுத்த சேர்மங்களுக் கிடையில் வேறுபாடு
CH_3OH	8·218	—
CH_3CH_2OH	12·839	4·621
$CH_3CH_2CH_2OH$	17·515	4·676
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	22·130	4·615
$CH_3(CH_2)_3CH_2OH$	26·744	4·614

அட்டவணை 16-1.

அணு, தொகுதி அல்லது அமைப்பு	மதிப்பு	அணு, தொகுதி அல்லது அமைப்பு	மதிப்பு
CH_2 வுக்குரிய உயர்வு	4·647	நைட்ரஜன் (ஈரிணைய அமீனில்)	2·499
ஹைட்ரஜன் H	1·100		
கார்பன் C	2·418	நைட்ரஜன் (மூவிணைய அமீனில்)	2·840
க்ளோரின் Cl	5·967	மிதைல் தொகுதி	5·653
ப்ரோமின் Br	8·865	ஈதைல் தொகுதி	10·300
அயோடின் I	13·900	C = O அமைப்பு	4·601
சல்ஃபர் (சல்ஃபைடில்) S	7·97	– OH அமைப்பு	2·546
		– COOH அமைப்பு	7·226
ஆக்சிஜன் (கார்பானில் தொகுதியில்)	2·211	– NO_2 அமைப்பு	6·713
		இரட்டைப் பிணைப்பு (C=C)	1·733
ஆக்சிஜன் (ஈதரில்)	1·644		
ஆக்சிஜன் (ஹைட்ராக்சிலில்)	1·525	மூவிணைப்பு (C≡C)	2·398
		6 கார்பன் வளையம்	– 0·15
நைட்ரஜன் (ஓரிணைய அமீனில்)	2·322	5 கார்பன் வளையம்	– 0·10
		4 கார்பன் வளையம்	0·317

அட்டவணை 16·2.

ஹெக்சேனுக்கு (C_6H_{14}) = 29·908

6 CH_2 தொகுதிக்கு 6 × 4·618 = 27·708

∴ 2 Hக்கு = 2·200

பின்பு 1 Hக்கு = 1·100

ஒரு கார்பன் அணுவுக்கு $CH_2 - 2H = 4{\cdot}618 - 2{\cdot}200$ 2·418

சில அணுக்கள், அமைப்புகள் ஆகியவற்றுக்கான மதிப்புகள் அட்டவணையில் கொடுக்கப்பட்டுள்ளன. கணிக்கப்பட்ட மதிப்பு

களுக்கும், சோதனை மதிப்புகளுக்கும் உள்ள ஒற்றுமையும் பின் வரும் அட்டவணையின் மூலம் தெளிவாகும்.

சேர்மம்	மோலார் ஒளிமுறிவு	
	கணக்கிடப் பட்ட மதிப்பு	காணப்பட்ட (அளக்கப்பட்ட) மதிப்பு
அசெட்டிக் அமிலம்	12·91	12·93
அசெட்டோன்	16·07	16·15
குளோரோஃபார்ம்	21·42	21·40
டை அல்லைல்	28·78	28·77
பென்சீன்	26·31	26·15
அல்லைல் ஆல்கஹால்	17·11	16·97

அட்டவணை 16-3.

அணு	அணுக்களுக் குரிய - அணு மோலார் மாறிலி
H	80
C	-98
O (OH இல்)	196
O (C=O வில்)	248
S	155

அட்டவணை 16-4.

16-4. ஒளிவிலக்க உயர்வு (Optical exaltation)

ஈரிணைப்பு, மூவிணைப்பு ஆகியவை மோலார் ஒளிவிலக்கத்தை உயர்த்துகின்றன. பென்சீன் வளையம் சிறு அளவே பாதிக்கிறது.

சில சேர்மங்களில் சோதனை மதிப்பு, கணக்கிடப்பட்டதை விட மிக அதிகமாக இருக்கும். இத்தகைய விதிவிலக்குகள், ஒன்றுவிட்டொன்றாக அமைந்த ஈரிணைப்புகளைப் (Conjugated double bonds) பகுதியோ, முழுதுமோ திறந்த சங்கிலியில் உடைய சேர்மங்களில் காணப்படுகின்றன.

எடுத்துக்காட்டாக, டை அல்லிலுக்குக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பும், சோதனை மதிப்பும் மிகவும் ஒத்துள்ளன. ஆனால், அதன் ஐசோமர், ஐசோ டை அல்லிலுக்குக் கணக்கிடப்பட்ட மதிப்பு, சோதனை மதிப்பைவிட மிகக் குறைவு.

டை அல்லில்,

	காணல்		கணக்கிடல்
$CH_2=CH—CH_2—CH_2—CH=CH_2$	28·77	$R_M(\alpha)$	28·78

ஐசோ டை அல்லில்,

$CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_3$	29·87		28·78

இத்தகைய வேறுபாடுகள் ஸ்டைரீன், அசெட்டோஃபீனோன் போன்ற மற்ற ஒன்றுவிட்டொன்றாக அமைந்த ஈரிணைப்புகளையுடைய சேர்மங்களிலும் காணப்படுகின்றன. பென்சீன் வளையத்திலுள்ள இத்தகைய பிணைப்புகளுக்கு இவ் விளைவு கிடையாது, நேஃப்தலீன், ஆந்த்ரசீன் போன்றவற்றிலுள்ளவற்றிற்கு இவ் விளைவு குறிப்பிடத்தக்க அளவு உண்டு. ஒன்று விட்டொன்றாக அமைந்த ஈரிணைப்புகளால் ஏற்படும் இத்தகைய அதிகரிப்புகளுக்கு ஒளிவிலக்கப் பண்பு உயர்வு (Optical exaltation) என்று பெயர்.

16-5. கலவைகள் (Mixtures)

மூலக்கூறு எடைகள் M_1-ம் M_2-வும் கொண்ட இரு சேர்மங்களைக் கலந்தால், கலவையின் மோலார் ஒளிவிலக்கம் $[R_M]_{1,2}$-வைப் பின்வருமாறு பெறலாம்.

$$[R_M]_{1,2} = \frac{n_m^2-1}{n_m^2+2} \times \frac{M_1x_1 + M_2x_2}{\rho_{mix}}$$

இதில், x_1, x_2 ஆகியவை கூறுகளின் மோல் பின்னங்களாகும்.

n_m கலவையின் ஒளிவிலகல் எண்.

ρ_{mix} கலவையின் அடர்த்தி.

$[R_M]_{1,2}$ தனித்தனி மோலார் ஒளி விலக்கங்களிலும் கூட்டுத் தொகையாகும் என அறியப்பட்டுள்ளது. அஃதாவது,

$$[R_M]_{1,2} = x_1[R_{M1}]_1 + x_2[R_{M2}]_2$$

$$= x_1\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} \times \frac{M_1}{\rho_1} + x_2\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2} \times \frac{M_2}{\rho_2}.$$

இத் தொடர்பு திண்மப் பொருள்களின் ஒளி விலகல் எண்களைப் பெறுவதற்குப் பயன்படுகிறது. திண்மப் பொருள்களை,

ஒளிவிலகல் எண் *n* தெரிந்த கரைப்பானில் கரைத்துக் கரைசலின் ஒளிவிலகல் எண்ணை அளந்து, இச் சமன்பாட்டைப் பயன்படுத்தினால் திண்மத்தின் ஒளிவிலகல் எண்ணும், ஒளிவிலக்கமும் கிடைக்கும்.

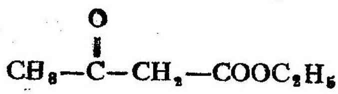
16-6. பயன்கள் (Applications)

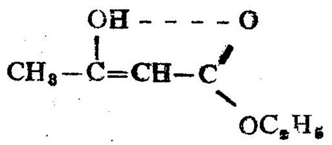
டெர்ப்பீன்கள், கேம்ஃபர்கள் ஆகியவற்றின் அமைப்புப் பற்றிய சிக்கல்களைத் தீர்ப்பதில் மிகவும் பயன்படுகிறது. சிறப்பாக ஒன்று விட்டொன்றமைந்த ஈரிணைப்புகளால் ஏற்படும் 'ஒளிப் பண்பு உயர்வு' அமைப்புகளைத் தீர்மானிப்பதில் மிகவும் பயன் படுகிறது.

கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை (Keto-enol tautomerism)

கீட்டோனில் உள்ள ஆக்சிஜனுக்கும், ஈனாலில் உள்ள ஆக்சிஜனுக்கும் அணு ஒளிவிலக்கங்கள் வெவ்வேறானவை. எனவே, கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலையை அறிவதில் மோலார் ஒளிவிலக்கம் பயன்படுகிறது. சாதாரண வெப்ப நிலையில் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டருக்குரிய (சோதனை) மோலார் ஒளிவிலக்கம் 32·00.

கணக்கிடப்பட்ட மதிப்புகள்

கீட்டோவுக்கு 31·57 

ஈனாலுக்கு 32·62 

எனவே, எஸ்ட்டர் பெருமளவும் கீட்டோ அமைப்பிலேயே உள்ளது என அறியலாம். அமைப்பை நோக்கின், ஈனால் அமைப்பில் ஈரிணைப்புகள் ஒன்று விட்டொன்றாக உள்ளன. எனவே, ஒளி அதிகரிப்பு இருத்தல் வேண்டும். காண்பதும் அதுவே.

β ஈதாக்சி குரோட்டானிக் எஸ்ட்டருக்குரிய அளந்தறிந்த மதிப்பிற்கும், கணக்கிட்டறிந்த மதிப்பிற்கும் உள்ள வேறுபாட்டின் மூலம் இதற்கு ஒளிவிலக்க உயர்வு 1·8 ஆகும். எனவே, னால் வடிவத்தின் மதிப்பு=32·62+1·8=34·42ஆக இருத்தல்

வேண்டும். சாதாரண நிலையில் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் மோலார் ஒளிவிலகல் எண்ணை அளக்கும்பொழுது அதன் மதிப்பு 32·00 ஆக இருக்கிறது. எனவே, ஈனல் வடிவத்தின் விகிதத்தைப் பின்வருமாறு பெறலாம்.

$$\frac{32{\cdot}00 - 31{\cdot}57}{34{\cdot}42 - 31{\cdot}57} \times 100 = 15\%$$

மற்ற முறைகளில் கிடைப்பதைவிட இவ் விகிதம் சிறிது அதிகம். இதற்குக் காரணம் கீட்டோ அமைப்பின் $[R]_D$ 0·2 அலகு அதிகம். மேலும் அசெட்டோ அசெட்டிக் எஸ்ட்டரின் ஈனல் அமைப்பில் ஹைட்ரஜன் பிணைப்பை உள்ளடக்கிய ஒரு வளைய அமைப்பு உள்ளது. இந்தப் பிணைப்பின் காரணமான மோலார் ஒளிவிலக்கத்தின் அளவு தெரியவில்லை.

17. ஒளி சுழற்சி
(Optical Rotation)

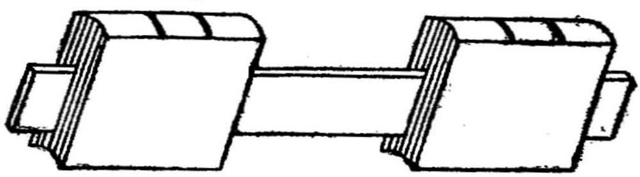
17. ஒளி திருகல் (Optical rotation)

17-1. ஒரு தளப்படுத்தப்பட்ட ஒளி (Plane polarised light)

சாதாரண ஒளி நேர்க்கோட்டுஅலை இயக்கமுடையது. அலையில் அதிர்வுகள், அலைசெல்லும் திசைக்குச் செங்குத்தாக உள்ளன. ஆயினும் அனைத்து அதிர்வுகளும் ஒரே தளத்தில் இருத்தல் வேண்டுமென்பதில்லை. ஏதாவது ஒரு முறையில், அனைத்து அதிர்வுகளை அல்லது பகுதியை அவற்றின் தளங்களிலிருந்து ஒரே தளத்தில் அதிர்வுறச் செய்ய இயலுமானால், அதனை ஒரு தளப்படுத்தப்பட்ட ஒளி (Plane polarised light) என்கிறோம். சில புறப்பரப்புகளிலிருந்து ஒளிக்கதிர் மீளும்போதும் (Reflected) குறிப்பிடத்தக்க அளவு ஒருதளப்படுத்தலுக்கு உள்ளாகிறது. இருமடி ஒளிவிலக்கம் செய்யும் கேல்சைட் (Calcite) போன்ற படிகங்களினூடே ஒரு குறிப்பிட்ட திசையில் ஒளி செல்லும் போது, ஒரு தளப்படுதல் பெருமளவு காணப்படுகிறது. கேல்சைட்டின் புறப்பரப்பின்மீது ஒளி படும்போது படிகத்தின் இரு திசைகளில் உள்ள இரண்டு ஒளிவிலகல் எண்களுக்கேற்ப, ஒளி இரு கதிர்களாகப் பிளவுறுகிறது. இவ்விரு கதிர்களும் ஒன்றுக்கொன்று செங்குத்தான திசைகளில் ஒருதளப்படுத்தப்படுகின்றன. கேல்சைட் படிகத்தைத் தக்க வடிவத்தில் வெட்டினால், இரு கதிர்களில் ஒன்றை முழு அகமீட்புக்கு (Total internal reflection) உள்ளாக்கலாம். மற்றத் தளப்படுத்தப்பட்ட ஒளி, ஒருதளப் படுத்தப்பட்ட ஒளி என்று அழைக்கப்படுகிறது. இது வெளி வருகிறது. இங்ஙனம் தளப்படுத்தப்பட்ட ஒளியை ஒரு குறிப் பிட்ட தளத்தில் மட்டும் செல்ல அனுமதிக்கும் கேல்சைட் படி கத்துக்கு நைக்கல் பட்டகம் (Nicol prism) என்று பெயர்.

ஒரு நைக்கல் பட்டகத்தினின்றும் வெளிவரும் ஒருதளப் படுத்தப்பட்ட ஒளியின் தளத்தை அறிவது எளிது. மற்றோர் ஒத்த நைக்கல் பட்டகத்தை முதல் நைக்கல் பட்டகத்தினின்றும் வெளிவரும் தளப்படுத்தப்பட்ட ஒளியின் பாதையில் முதல் பட்டகத்தை வைத்துள்ள மாதிரியே வைத்தால், தளப்படுத்தப்

பட்ட கதிர் இரண்டாவது பட்டகத்தினூடே எளிதில் செல்லும். இரண்டாவது பட்டகத்தைத் திருப்பினாலோ, சுழற்றினாலோ, மிகக் குறைந்த ஒளியே அதனூடு பாயும். ஏனெனில் 2ஆவது பட்டகத்தின் அனுமதிக்கும் தளங்கள், தளப்படுத்தப்பட்ட கதிரின் அதிர்வுகளுக்கு இணையாக இல்லை. இரண்டாவது பட்டகத்தை முதலாவது பட்டகத்திற்கு 90°-யில் வைத்தால் கதிர் முழுவதும் துண்டிக்கப்பட்டுவிடும். இதனை விளக்குவதற்கு ஸ்டுேவர்ட் (Stewart) ஒரு நல்ல எடுத்துக்காட்டைக் கொடுத்தார். ஒரு மேசையின்மேல் இரண்டு புத்தகங்கள் இருப்பதாகக் கொள்வோம். முதல் புத்தகத்தினூடே ஓர் அடிக்கோலைச் செருகுவோம். இரண்டாவது புத்தகம் படத்தில் காட்டியவாறு



படம் 17-1.

முதலாவது புத்தகத்துக்கு இணையாக வைக்கப்பட்டால், அடிக்கோல் இரண்டாவது புத்தகத்தினூடு செல்லும். இரண்டாவது புத்தகத்தைச் சிறிது சுழற்றினால் அடிக்கோல் அதனூடே செல்ல இயலாது. இதில் அடிக்கோலைத் தளப்படுத்தப்பட்ட ஒளிக்கு ஒப்பிடலாம். புத்தகங்களை நைக்கல் பட்டகங்களுக்கு ஒப்பிடலாம்.

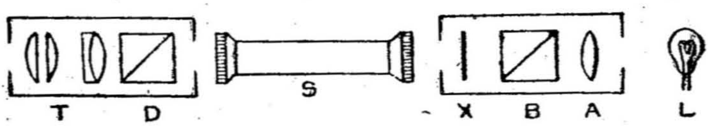
சில பொருள்கள் தளப்படுத்தப்பட்ட ஒளியின் பாதையில் வைக்கப்பட்டால், தளத்தை வலப்பக்கமாகவோ, இடப்பக்கமாகவோ திருகுகின்றன. (கடிகாரமுள் சுற்றும் திசையிலோ, எதிர்த்திசையிலோ திருகுகின்றன). இத்தகைய பொருள்கள் படிகங்களாகவோ, நீர்மங்களாகவோ இருக்கலாம். இவற்றிற்கு ஒளியியல் தன்மையுள்ள அல்லது ஒளி சுழற்றும் தன்மையுள்ள (Optically active) பொருள்கள் என்று பெயர்.

வலப்பக்கச் சுழற்சியுடையவற்றிற்கு வலம் சுழற்றிகள் (Dextro-rotatory) என்றும், இடப்பக்கம் சுழற்சியுடையவற்றிற்கு இடம் சுழற்றிகள் (Laevo-rotatory) என்றும் பெயர். ஒளி சுழற்றும் பொருள் படிகமாயின், அதன் சமச்சீரற்ற தன்மை, திண்ம நிலையில் அதன் மூலக்கூறுகள் அமைந்துள்ள விதத்தினால் ஏற்படுகிறது.

எடுத்துக்காட்டாகக் குவார்ட்ஸ்படிகம் ஒளிதிருகும் தன்மை யுடையது. உருகிய குவார்ட்ஸ் இத் தன்மையற்றது. ஒரு பொருளின் கரைசல், ஒளி சுழற்றும் தன்மையுடையதாயின், சமச்சீரற்ற தன்மை மூலக்கூறுகளிலேயே உள்ளது. எடுத்துக் காட்டாக, லேக்டிக் அமிலம் அல்லது குளுக்கோஸ் கரைசலில் சமச்சீரற்ற தொகுதி அமைப்பே, ஒளி சுழற்றும் தன்மைக்குக் காரணம்.

17-2. ஒளிச் சுழற்சியை அளவிடல் (Determination of optical rotation)

ஒளிச் சுழற்சியின் அளவு, ஒளிச் சுழற்சி மானியால் (Polarimeter) அளக்கப்படுகிறது. இதில் இரண்டு நிக்கல் பட்டகங்கள் உள்ளன. ஒன்றுக்கு ஒருதளப்படுத்தி (Polariser) என்று பெயர். இதன் வழியாக ஒருநிறக் கதிர் (Monochromatic ray) செலுத்தப்படுகிறது. இப் பட்டகம் பொருத்தி வைக்கப்பட்டுள்ளது. இரண்டாவது நைக்கல் பட்டகத்துக்குப் பகுப்பி(Analyser)என்று பெயர். இது சுழலும் தட்டின்மேல், முன்னதனுடன் ஒரே அச்சில் இருக்குமாறு (Coaxially) பொருத்தி வைக்கப்பட்டுள்ளது. முதல் பட்டகத்தினின்றும் வெளிவரும் தளப்படுத்தப்பட்ட ஒளி இரண்டாவது பட்டகத்தின்மேல் விழுகிறது. இரண்டாவது பட்டகம், முதலாவது பட்டகத்துக்கு 90°-யில் இருந்தால், பகுப்பானுக்கு மறுபுறத்திலிருந்து ஒரு தொலைநோக்கிக் கருவியால் (Telescope) பார்த்தால், முழுதும் இருட்டாகத் தெரியும். இத்தகைய அமைப்புப் படத்தில் காட்டப்பட்டுள்ளது.



படம் 17-2.

ஆனால் நடைமுறையில் தளப்படுத்திக்குப்பின்னால் துளையைப் (Slit) பாதி மூடும் அளவுக்கு ஒரு சிறு நைக்கல் பட்டகம் வைக்கப் படுகிறது. இதன் வழியாகச் செல்லும் கதிர், பாதி அலைநீளம் நிலைமையில் மாற்றப்படுகிறது. எனவே, தளப்படுத்திக் குழாயில் இரு தளப்படுத்தப்பட்ட கதிர்கள் வெளிவருகின்றன. இவை பகுப்பியின் வழியாகச் சென்று நாம் காணும் புலத்துக்கு இரண்டு பாதிகளிலும், இரு வேறுபட்ட ஒளிச் செறிவுகளை உண்டாக்குகின்றன. பகுப்பியை ஒரு குறிப்பிட்ட இடம்வரை சுழற்றினால், ஒரு கதிர் முழுதும் துண்டிக்கப்படுகிறது. மற்றொன்று ஒரு பகுதி

மட்டும் மறைகிறது. எனவே, புலத்தின் ஒருபாதி இருளடைந்தும், மறுபாதி ஒளி பொருந்தியும் காணப்படுகின்றன. பகுப்பியை மேலும் சுழற்றினால், ஓர் இடத்தில் இரண்டாவது கதிர் மறைந்தும், முதல் கதிர் பகுதியும் செல்லும். இவ்விடத்தில், முன்னர் இருளடைந்து காணப்பட்ட பாதி இப்போது ஒளி பொருந்தியும், ஒளிபொருந்திக்காணப்பட்ட பாதி இருளடைந்தும் காணப்படும். இவ் விரண்டுக்கும் இடைப்பட்ட ஓர் இடத்தில், புலம் முழுதும் சீராக ஒளி பொருந்தியோ, முழுதும் சீராக இருளடைந்தோ காணப்படும். ஒளிமுனைவு மானியை இவ்விடத்தில் இருக்குமாறு செய்தல் வேண்டும். இதற்கு ஒளிமுனைவு மானியின் தொடக்கப்புள்ளி என்று பெயர். இவ்விடத்தில் வட்டத் தகட்டிலுள்ள அளவைக் குறித்துக் கொள்ளலாம்.

ஒளிச் சுழற்சி அளவிடப்பட வேண்டிய நீர்மம் அல்லது கரைசலைக் குறிப்பிட்ட நீளமுள்ள (10 அல்லது 20 செ.மீ.) குழாயில் எடுத்துக்கொள்ளல் வேண்டும். இக் குழாய் தளப்படுத்திக்கும், பகுப்பிக்கும் இடையில் ஒரே அச்சில் வைக்கப்படுகிறது. நீர்மம் தளப்படுத்தப்பட்ட கதிரின் தளத்தைத் திருகுகிறது. புலம் சீரற்று ஒளியுடன் காணப்படும். பகுப்பியை முன்போலவே சீராக ஒளி பொருந்திக் காணப்படும்வரை சுழற்றல் வேண்டும். புது இடத்தில் தகட்டில் உள்ள அளவைக் குறித்துக் கொள்ளல் வேண்டும். இரண்டு அளவுகளுக்கும் இடையிலுள்ள வேறுபாடே, நீர்மம் அல்லது கரைசலால் ஒளி சுழற்றப்பட்ட கோணமாகும். இங்ஙனம் ஒரு பொருளின் ஒளி சுழற்றும் தன்மையை அளவிடலாம். ஒளி சுழற்றப்பட்ட கோணம், பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்தது.

சுழற்சியின் அளவு, பல காரணிகளைப் பொறுத்தது. அவையாவன:

(1) பொருளின் அடர்த்தி அல்லது செறிவு (Density or concentration)

(2) வெப்பநிலை

(3) ஒளியின் அலை நீளம் (Wavelength)

(4) பொருளின் ஊடே கதிர் செல்லும் நீளம்.

பொருளின் சுழற்றும் திறனை, அலகு சுழற்று திறனால் குறிக்கிறோம்.

$$\left[\alpha\right]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{ld} \quad \dots \quad \dots \quad \dots \quad (1)$$

இதில், α, t வெப்ப நிலையில் தளப்படுத்தப்பட்ட கதிரின் காணப்பட்ட சுழற்சி

l = நீர்மத்தின் நீளம் (டெசி மீட்டரில்)

d = நீர்மத்தின் அடர்த்தி

λ = பயன்படுத்தப்பட்ட ஒளியின் அலை நீளம்.

c, செறிவை உடைய கரைசலாயின் (c கிராம்கள்/க.செ.மீ.)

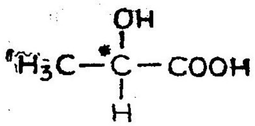
$$\left[\alpha\right]_{\lambda}^{t} = \frac{\alpha}{lc} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (2)$$

எனவே, அலகு ஒளிச்சுழற்சி என்பது, ஒரு மி.லி.–ரில் 1 கிராம் பொருளைக் கொண்ட 10 செ.மீ. நீளமுள்ள கரைசலால் ஒளி சுழற்றப்படும் கோணமாகும். அலகு ஒளிச் சுழற்சி, ஒளி சுழற்றும் பொருளின் தன்மையைப் பொறுத்ததாகும். மோலார் ஒளி சுழற்றும் தன்மை,

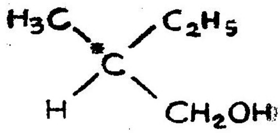
$$\left[\alpha_{M}\right]_{\lambda}^{t} = \frac{M}{100}\left[\alpha\right]_{\lambda}^{t} \quad \ldots \quad \ldots \quad \ldots \quad (3)$$

1874–ல் வான்ட்ஹாஃபும் (Vant Hoff), லீபெல்லும் (Le Bell) தனித்தனியே, ஒளிச் சுழற்சிக்கும், மூலக்கூறின் சமச்சீரற்ற தன்மைக்கும் உள்ள தொடர்பைக் கொடுத்தனர். பெரும்பாலான ஒளி சுழற்றும் பொருள்கள், கரிமச் சேர்மங்கள், அவற்றின் மூலக்கூறில் ஒரு கார்பன் அணுவிலாவது, நான்கு இணைதிறன்கள், நான்கு வெவ்வேறு கோவைகள் அல்லது அணுக்களால் நிறைவு படுத்தப்பட்டிருக்கும். இத்தகைய கார்பன் அணுவுக்குச் சீர்மையிலடங்காக் (Asymmetric) கார்பன் அணு என்று பெயர். பொதுவாக *ஆல் குறிக்கப்படும்.

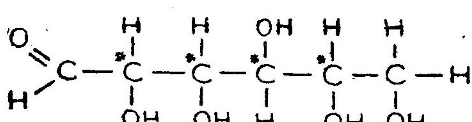
17-3. ஒரு சில எளிய எடுத்துக்காட்டுகள் (Some simple examples)



லேக்டிக் அமிலம்



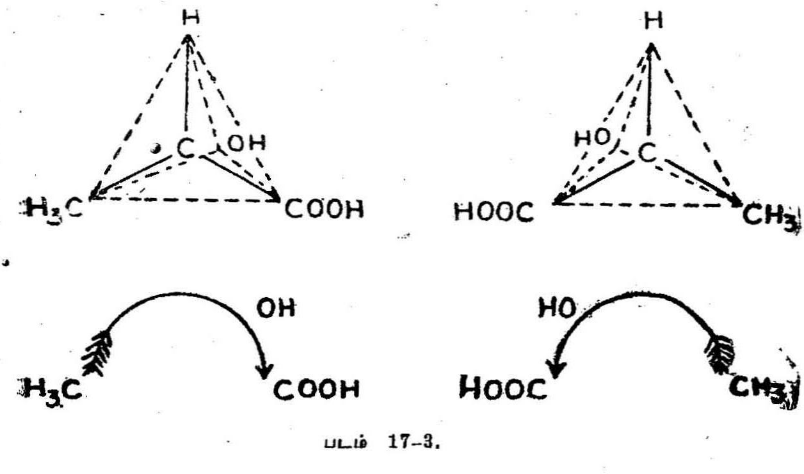
ஐசோ அமைல் ஆல்கஹால்



குளுகோஸ்

நைட்ரஜன், சல்ஃபர் ஆகியவற்றைக் கொண்ட சில கனிமச் சேர்மங்களிலும் இத்தன்மை காணப்படுகிறது. சீர்மையிலடங்காக் கார்பன் அணுவைக் கொண்டிராத சில கரிமச் சேர்மங்களிலும் இது காணப்படுகிறது. இதற்குக் காரணம், மூலக்கூறு, புற வெளியில் ஒரு சுருள் (Spiral) வகை மூலக்கூறைப் போல் அமைந்து சமச்சீர்மையற்றிருப்பதே ஆகும்.

வான்ட் ஹாஃபின் கொள்கைப்படி, கார்பன் அணுவின் நான்கு இணைதிறன்களும் ஒரு நான்முகியின் (Tetrahedron) நான்கு மூலைகளுக்கும் விசைப்படுத்தப்படுகின்றன. கார்பன் அணு மையத்திலுள்ளது. நான்கு தொகுதிகளும் வெவ்வேருயின், புறவெளி அமைப்பு மாதிரிகளைக் கொண்டு தொகுதிகளை இருவிதமாக அமைக்கலாம் எனக் காட்டலாம். இவ் விரண்டு அமைப்புகளும் ஒன்றுக்கொன்று கண்ணுடிப் பிம்பங்கள்; ஒன்றின் மேலொன்றைப் பொருத்த இயலாது. ஒன்று ஒளியை வலப் பக்கம் சுழற்றுமானால், மற்றது இடப்பக்கம் சுழற்றும்.



படம் 17-3.

மற்ற வேதியியல், இயற்பியல் பண்புகளில் மாற்றம் இராது. இரண்டு அமைப்புகளின், சம மோலார் அளவுகளைக் கலந்தால், இரண்டின் சுழற்சிகளும் ஒன்றையொன்று மாய்த்துக் கலவை சுழற்சியற்றதாக இருக்கும். இத்தகைய கலவைக்குச் சுழிமாய் கலவை (Racemic mixture or form) என்று பெயர். வேதியியல் ஆய்வுக் கூடங்களில் தொகுத்துப் பெறப்படும்ஒளிச்சுழற்சியுடைய சேர்மங்கள் யாவும் சுழிமாய் கலவைகளாகவே கிடைக்கின்றன. கரிம வேதியியலாளர்கள், இக் கலவைகளை வலஞ்சுழி, இடஞ்சுழி

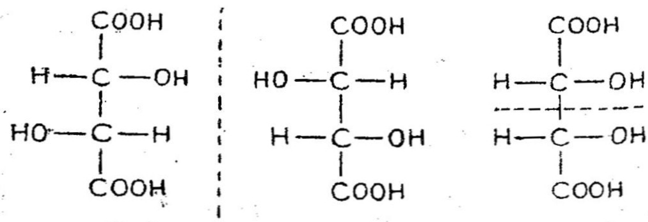
அமைப்புகளாகப் பிரிப்பதற்கான (Resolution) முறைகளைக் கண்டறிந்துள்ளார்கள். ஒரு மூலக்கூறில், வலஞ்சுழி உண்டாக்கும் ஒரு சமச்சீர்மையற்ற ஒரு கார்பன் அணுவும், இடஞ்சுழி உண்டாக்கும் ஒரு சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் அணுவும் இருப்பின், ஒளிச் சுழற்சி குறைந்துவிடும். இரண்டு கார்பன் அணுக்களிலும் ஒரே தொகுதிகள் இருந்தால் (டார்ட்டாரிக் அமிலத்தில் இருப்பது போல்) ஒளிச் சுழற்சி பூஜ்யமாகும். இதற்குக் காரணம் அகச் சமன்செய்தல் ஆகும். இத்தகைய வகைக்கு மீசோ வகை (Mesoform) என்று பெயர். இங்ஙனம் டார்ட்டாரிக் அமிலத்தில் நான்கு வகைகள் உண்டு.

(1) வலஞ்சுழி – இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் வலஞ்சுழி தன்மையுடையவை.

(2) இடஞ்சுழி – இரண்டு கார்பன் அணுக்களும் இடஞ்சுழி தன்மையுடையவை.

(3) மீசோ – ஒரு கார்பன் அணு வலஞ்சுழி தன்மையுடையது. மற்றொன்று இடஞ்சுழி தன்மையுடையது (அகச்சமன் செய்தல்)

(4) சுழிமாய் கலவை–*d* (வலஞ்சுழி), *l* (இடஞ்சுழி) ஆகிய அமைப்புகளின் சமமோலார் கலவை.



(+) அமிலம் (–) அமிலம் மீசோ அமிலம்

படம் 17–4.

ஒவ்வோர் ஒளிக்கிளர்வுக்குரிய இடமும், இரண்டு அமைப்புகளைத் தரக்கூடும். எடுத்துக்காட்டாக, 4 சமச்சீர்மையற்ற கார்பன் அணுக்களையுடைய குளுக்கோஸ் போன்ற சேர்மங்கள் 2^4 அல்லது 16 வகை அமைப்புகளைக் கொண்டிருக்கும். எனவே, ஒளிச் சுழற்சி பற்றிய ஆய்வு, சில மூலக்கூறுகளின் புறவெளி உருவமைப்புப் பற்றிய விவரத்தை நமக்குத் தருகிறது. பலவகைச் சர்க்கரை மூலக்கூறுகளின் அமைப்புகளை உறுதி செய்வதில் இத்தகைய ஆய்வுகள் நமக்குத் துணை செய்திருக்கின்றன.

பயிற்சி

ஒரு பொருளின் 6·15 கிராம், 100 க.செ.மீ. ஆல்கஹாலில் கரைக்கப்பட்டது. இதில் ஒரு பகுதி 5 செ.மீ. நீளமுள்ள சுழற்சி மானிக் குழாயில் (Polarimeter) எடுத்துக் கொள்ளப்பட்டது. அதற்குரிய ஒளிச் சுழற்சி 1·2°. அப் பொருளின் அலகு சுழற்சித் திறனைக் கணக்கிடுக. அதே கரைசலை இருமடங்காக நீர்த்து 50 செ.மீ. நீளமுள்ள குழாயில் எடுத்துக்கொண்டால் ஏற்படும் சுழற்சி எவ்வளவு?

மேற்கோள் நூற்பட்டியல்
(Bibliography)

1. Text Book of Physical Chemistry *by* S. GLASSTONE

2. Principles of Physical Chemistry *by* B. R. PURI AND L. R. SHARMA

3. Physical Chemistry *by* P. C. RAKSHIT

4. Essenitals of Physical Chemistry *by* B. S. BAHL AND G. D. TULI

5. Physical and Theoretical Chemistry *by* C. D. GEORGE, P. M. THOMAS AND C. D. JOSEPH

6. Elementary Physical Chemistry *by* S. R. PALIT

7. Modern Methods of Chemical Analysis *by* PEEKSOCH AND SHIELDS

8. Instrumental Methods of Analysis *by* WILLARD, MERRIT AND DEAN

9. Organic Chemistry *by* MORRISON and BOYD

10. Advanced Organic Chemistry *by* JERYY MARCH

11. Physical Chemistry *by* G. M. BARROW

மேலும் பல நூல்களும், ஆய்வுக் கட்டுரைகளும் *by* DRAGO.

கலைச்சொற்கள்

A

Absorption co-efficient	— உட்கவர்தல் குணகம் அல்லது உட்கவர்தல் எண்
Absorption spectrum	— உட்கவர் நிறநிரல்
Amplitude	— வீச்சு
Analyser	— பகுப்பி
Analysis	— பகுப்பு
Anharmonicity constant	— இசை இயக்கமற்ற தன்மை மாறிலி
Antistokes lines	— முரணிய ஸ்டோக் வரிகள்
Association	— இணக்கம்
Asymptotic nature	— கிடைத்தன்மை
Authentic sample	— தூய்மையான, உகந்த மாதிரி

B

Band group	— பட்டைத் தொகுதி
Band head	— பட்டைத் தலை
Band spectrum	— பட்டை நிறநிரல்
Body centered cubic	— கனசதுர மைய
Bond length	— பிணைப்பின் நீளம்
Bond moment	— பிணைப்பின் உந்தம்

C

Capacitance	— கொள்ளளவு
Cathode ray diffraction	— கேதோட் கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல்
Cell	— சிறுகலன்
Centre of symmetry	— சீர்மை மையம் அல்லது சீர்மைப் புள்ளி
Chelate bond	— கொடுக்கிணைப்பு
Chemical bond	— வேதிப் பிணைப்பு
Circular scale	— வட்டவடிவ அளவுகோல்
Cis-isomer	— ஒருபக்க ஐசோமர், ஒருபக்க மாற்று

Coalesce	—	ஒன்றுசேர்தல், ஐக்கியமாதல்
Coaxial	—	ஒரே அச்சில்
Co-efficient of viscosity	—	பாகுத்தன்மைக் குணகம்
Colligative	—	எண்ணிக்கைசார்
Compton effect	—	காம்ப்டன் விளைவு
Concentration	—	செறிவு
Conchoidal	—	தளப்பிளவு அற்ற
Conjugated	—	ஒன்றுவிட்டொன்றாக அமைந்த
Constitution	—	அமைப்பு
Continuous spectrum	—	தொடர் நிறநிரல்
Co-ordinate covalent bond	—	ஈதல் பிணைப்பு
Counterpoised	—	சமன் செய்யப்பட்டது
Crystal lattices	—	படிகக் கூட்டமைப்புகள்
Crystallography	—	படிகவியல்

D

Density	—	அடர்த்தி
Detection and study	—	கண்டு, அறிதல்
Dextrorotatory	—	வலஞ்சுழி
Diamagnetism	—	டயாகாந்தத் தன்மை, காந்த விலக்கத் தன்மை
Dielectric constant	—	மின்கோடு புகுஎண்
Diffuse	—	பரவலான, மங்கிய
Dipole moment	—	இருமுனை திருப்புதிறம்
Dispersion	—	சிதறல்
Dissociation energy	—	பிரிகைச் சக்தி (ஆற்றல்)
Distortion polarization	—	இடப்பெயர்ச்சி முனைவாக்கம்
Distribution function	—	பகிர்தல் காரணி
Duplet	—	இரட்டை

E

Edge	—	ஓரம்
Elastic	—	மீளும் தன்மையுள்ள
Electrical polarization	—	மின் முனைவாக்கம்
Electron diffraction	—	எலக்ட்ரான் விளிம்பு வளைவடைதல்
Electronic spectrum	—	எலக்ட்ரான் நிறநிரல்
Electron spin resonance	—	எலக்ட்ரான் சுழற்சி உடனிசைவு

Electrostatics — மின் நிலைஇயல்
Elements of symmetry — சீர்மை மூலங்கள்
Emission spectrum — வெளிவிடு நிறநிரல்
Energy level — சக்திமட்டம்
Experiment — சோதனை
Extinction co-efficient — அழிவுக்குணகம்
Extremities — ஓரங்கள், எல்லைகள்

F

Face centered cubic — பக்க மையக் கனசதுர
Far infra red — சேய்மைப் புறச்சிவப்பு
Ferromagnetism — ஃபெர்ரோ காந்தப் பண்பு
Field strength — புலவலிமை
Fluidity — ஓடும் தன்மை
Force constant — விசை மாறிலி
Form of a crystal — படிக வடிவம்
Fundamental bands — அடிப்படைப் பட்டைகள்

G

Glancing angle — தொடுகோணம்
Ground state — தாழ்மட்டம்

H

Habit — (படிகத்தின்) புற உருவம்
Homogeneous — ஒருபடித்தான, ஒருசீரான
Hyperfine structure — மீநுண் அமைப்பு

I

Induced moment — தூண்டல் உந்தம்
Inelastic — மீள்தன்மையற்ற
Inference — அனுமானம், தீர்மானம்
Infra red — புறச்சிவப்பு
Integration — தொகை காணல்
Interaction — இடையீடு, ஈர்ப்பு
Intercept — குறுக்குவெட்டு நீளம்
Interfacial angle — பக்க இடைக்கோணம்
Interference — குறுக்கீடு
Interference effect — குறுக்கீட்டு விளைவு
Isomorphism — ஒத்த படிக உருவுடைமை
Isotope effect — ஐசோடோப் விளைவு

K

Keto-enol tautomerism — கீட்டோ-ஈனால் இயங்கு சமநிலை

L

Laevo-rotatory — இடஞ்சுழி
Law of Constancy of Symmetry — சீர்மைமாறு விதி
Layer — அடுக்கு, தளம்
Layer thicknees — அடுக்குக் குறுக்குவெட்டு அகலம்
Lenses — லென்சுகள், வில்லைகள்
Line of symmetry — சீர்மை வரி
Line spectrum — வரி நிறநிரல்
Low resolution — குறைந்த பிரிகை

M

Magnetic rotation — காந்தச் சுழற்சி
Magnetic susceptibility — காந்த ஏற்புத்திறன்
Mass — பொருள் திணிவு
Mathematical expression — கணித வாய்பாடு
Meso form — மீசோ அமைப்பு
Micro-wave — மைக்ரோ அலை, நுண் அலை
Minimum — நீசம்
Model — மாதிரி
Molar polarization — மோலார் மின்முனைவாக்கம்
Molar refraction — மோலார் ஒளிவிலகல் எண்
Molecular spectra — மூலக்கூறு நிறநிரல்கள்
Moment of inertia — நிலைம உந்தம்
Monochromatic ray — ஒருநிறப்படுத்தப்பட்ட கதிர்
Multiple bond — பல்லிணைப்பு

N

Near infra red — அண்மைப் புறச்சிவப்பு
Nicol prism — நைக்கல் பட்டகம்
Non-bonding — பிணைப்பில் ஈடுபடாத
Non-polar — மின்முனையற்ற
Non-symmetrical — சீரற்ற தன்மை
Nuclear magnetic resonance — அணுக்கருக்காந்தஉடனிசைவு

O

Observation — நோக்குதல், காணுதல்
Octahedron — எண்முகி
One-dimensional lattice — ஒருபரிமாணக் கூட்டமைப்பு
Opaque — ஒளி உட்புகாத
Optical activity — ஒளி சுழற்றும் தன்மை
Optical exaltation — ஒளி விலக்க உயர்வு
Optical rotation — ஒளிச் சுழற்சி, ஒளித் திருகல்
Order of reflection — மீட்பின் வகை அல்லது தரம்
Orientation polarization — ஆற்றுப்படும் மின்முனைவாக்கம்
Oscillograph — அதிர்வு வரையி
Overtones — மேற்பட்டைகள்

P

Pair — ஜோடி, இரட்டை
Parabola — பேராபோலா
Parachor — பேரக்கார்
Paramagnetism — பேராகாந்தப் பண்பு, காந்தம் கவர்தன்மை
Parameters — காரணிகள்
Permeability — ஊடுருவ விடும் தன்மை (காந்தம்)
Photocell or photo electric cell — ஒளி மின்கலன் அல்லது ஃபோட்டோ மின்கலம்
Plane fracture — தளப்பிளவு
Plane of symmetry — சீர்மைத் தளம்
Plane polarized light — ஒருதளப்படுத்தப்பட்ட ஒளி
Polarimeter — ஒளிச்சுழற்சி மானி
Polarizability — மின்முனைவாக்கத்திறன்
Polarizer — ஒருதளப்படுத்தி
Potential energy curves — நிலைச்சக்தி வரைகோடுகள்
Powder diffraction method — தூள் விளிம்பு வளைவடைதல் முறை
Pre-dissociation — முன்கூட்டியே சிதைவுறல்
Primitive translations — முன்னேடி அளவுகள்
Prism — பட்டகம்

Q

Quantum mechanics — குவான்டம் இயக்கவியல்
Quantized — குவான்டம் அளவுக்குட் பட்டது அல்லது குவான்ட் டைஸ் செய்யப்பட்டது

R

Racemic mixture — சுழிமாய் கலவை
Radial distribution — ஆரப் பகிர்வு
Rational intercepts — குறுக்குவெட்டு விகிதம்
Receiver — வாங்கி, கொள்வான்
Recorder — பதிவி
Refrachor — ரிஃப்ரேக்கார்
Refractive index — ஒளிவிலகல் எண்
Repulsion — விலக்கம், வெறுப்பு
Resolution — பிரித்தல்
Resolving power — பிரிப்புத்திறன்
Restrictions — கட்டுப்பாடுகள், நிபந்தனைகள்
Rheochor — ரியோக்கார்
Rigid rotator — வளையாத (நெகிழாத) சுழலி
Rotating crystal method — சுழலும் படிகமுறை
Rotational spectra — சுழற்சி நிறநிரல்கள்

S

Scientific method — அறிவியல் முறை
Selection principle — தெரிந்தெடு கொள்கை
Series — ஒழுங்குகள்
Set of axes — அச்சுத் தொகுதி
Shielding effeet — சூழும் விளைவு
Shift — இடப்பெயர்வு, இடமாற்றம்
Simple cubic — எளிய கனசதுர
Simple harmonic motion — எளிய இசை இயக்கம்
Simple harmonic oscillator — எளிய இசை இயக்க அதிர்வு
Sines of the angles — கோணங்களின் சைன்கள்
Slope — சாய்வு
Solution of equation — சமன்பாட்டின் தீர்வு
Special light filters — சிறப்பான ஒளி வடிப்பான்கள்
Specific gravity — ஒப்படர்த்தி
Specific heat — சுயவெப்பம்
Specific refraction — சுய ஒளிவிலக்கம்
Specific susceptibility — சுயகாந்த ஏற்புத்திறன்

Specific volume	—	சுய பருமன் அல்லது கன அளவு
Spectrometer	—	நிறல்நிரல் அளவி
Spectrophotometer	—	நிறநிரல் ஒளி அளவி
Statistical mechanics	—	புள்ளிவிவர இயக்க இயல்
Stokes' lines	—	ஸ்டோக் வரிகள்
Structural Theory	—	அமைப்புக்கொள்கை
Suffix	—	தொங்கல்
Superimposed	—	மேற்பொருந்திய
Surface	—	புறப்பரப்பு
Surface tension	—	புறப்பரப்பு இழுவிசை
Synthesis	—	தொகுப்பு
Systems	—	அமைப்பு வகைகள்

T

Tautomerism	—	இயங்கு சமநிலை
Telescope	—	தொலைநோக்கி
Terms	—	பகுதிகள், காரணிகள்
Tetrahedron	—	நான்முகி
Thickness	—	குறுக்குவெட்டு அகலம்
Three-dimensional lattice or Space lattice	—	முப்பரிமாணக் கூட்டமைப்பு அல்லது புறவெளிக் கூட்டமைப்பு
Thermodynamic properties	—	வெப்ப இயக்க இயல் பண்புகள்
Thermopile	—	வெப்ப அளவைக் கருவி
Total internal reflection	—	முழுஅக மீட்பு
Trans isomer	—	மாறுபக்க ஐசோமர், மாறுபக்க மாற்று
Translational energy	—	இயக்கச் சக்தி, சலனச் சக்தி
Transmittance	—	பரப்பும் சக்தி
Transparant	—	ஒளி ஊடுருவ விடும்(தன்மை)
Two-dimensional lattice	—	இருபரிமாணக் கூட்டமைப்பு

U

Ultraviolet	—	புற ஊதா
Unpaired	—	தனித்த, இணையாத

V

Vector	—	வெக்டார், திசை, அளவுசார் பண்பு
Vibrational-rotational spectra	—	அதிர்வு-சுழற்சி நிறநிரல்கள்

Violent — கிளர்ச்சியுற்ற
Viscosity — பாகுத் தன்மை
Visible region — புலனாகும் பகுதி
Volume susceptibility — கன அளவு காந்த ஏற்புத் திறன்

W

Wave equations — அலைச் சமன்பாடுகள்
Wave functions — அலைக்காரணிகள்
Wave front — அலைப்பாதை
Wave length — அலை நீளம்
Wave mechanics — அலை இயக்க இயல்
Wave number — அலை எண்
Weiss indices — வீஸ் எண்கள்

X

X-ray diffraction — X-கதிர் விளிம்பு வளைவடைதல்

Z

Zero point energy — தாழ்வு மட்ட ஆற்றல்